

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Ivanjko

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 15. rujna 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Ivanjko

SMANJENJE EMISIJA HLAPLJIVIH ORGANSKIH
SPOJEVA U ATMOSFERU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof.dr.sc. Vesna Tomašić

dr.sc. Karolina Maduna Valkaj, znanstveni suradnik

izv.prof.dr.sc. Marija Vuković Domanovac

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof.dr.sc. Vesni Tomašić, na stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada. Također se zahvaljujem dipl.ing. Marini Duplančić i mag.ing. Kristini Babić na korisnim savjetima i ugodnoj atmosferi prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji na velikoj moralnoj podršci.

Smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu

Emisije hlapljivih organskih spojeva u okoliš predstavljaju velik problem u zaštiti zraka, jer mogu dovesti do ugrožavanja ekosustava kao i do narušavanja zdravlja ljudi. Postoje različiti izvori njihovih emisija u okoliš. Dokazano je kako njihova prekomjerna emisija može pridonijeti nastajanju kiselih kiša, fotokemijskog smoga, učinka staklenika i drugih neželjenih pojava u okolišu. Danas postoje različite metode i tehnike kojima se može smanjiti emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš, a pritom se posebno izdvaja katalitička oksidacija kao jedna od najperspektivnijih metoda.

U teorijskom dijelu ovog rada dan je pregled literature vezane uz odabranu temu, a posebno su analizirane metode za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu s naglaskom na katalitičku oksidaciju. U eksperimentalnom dijelu rada prikazani su rezultati istraživanja katalitičke oksidacije toluena. Istraživanja su obuhvaćala postupak pripreme praškastog MnO_x katalizatora primjenom metode precipitacije. Toluen je uobičajeni predstavnik aromatskih organskih spojeva čija povećana koncentracija u okolišu predstavlja velik problem i znanstveni izazov te se zbog toga često koristi kao modelna komponenta pri brojnim istraživanjima. Reakcija katalitičke oksidacije toluena provedena je cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri različitim radnim uvjetima. U cilju usporedbe katalitičkih značajki provedena su i dodatna mjerenja primjenom cerijevog (IV) oksida (CeO_2) u praškastom obliku kao potencijalnog katalizatora.

Ključne riječi: hlapljivi organski spojevi, toluen, praškasti MnO_x katalizator, katalitička oksidacija

Summary

Reducing the emissions of the volatile organic compounds in the atmosphere

Emissions of volatile organic compounds (VOCs) into the environment represent a major problem in air protection, because they can lead to serious endangering of ecosystem and human health. There are different sources of their emissions into environment. It has been proven that their excessive emissions can contribute to the emergence of acid rain, photochemical smog, greenhouse effect and other adverse effects in the environment. Today there are different methods and techniques that can be used to reduce VOCs emissions into the environment, and catalytic oxidation is one of the most promising methods.

In the theoretical part of this work, an overview of literature related to the selected topic is given, especially methods for reducing emissions of VOCs into the atmosphere are analyzed with the emphasis on the catalytic oxidation. In the experimental part of this work the results of catalytic oxidation of toluene are presented. The powder catalyst MnO_x was prepared using the precipitation method. Toluene is a common representative of aromatic organic compounds. Increased concentration of toluene in the environment is a major problem and a scientific challenge. Therefore, toluene is often used as a model component in numerous studies. Catalytic oxidation of toluene is carried out in the fixed bed tubular reactor at different operating conditions. Additional measurements are performed using cerium (IV) oxide, CeO_2 in the powder form in order to compare its catalytic performance with MnO_x .

Keywords: volatile organic compounds, toluene, MnO_x catalyst, catalytic oxidation

SADRŽAJ:

Sažetak

Summary

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Hlapljivi organski spojevi	3
2.1.1. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva	4
2.1.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na okoliš	6
2.1.3. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi	7
2.1.4. Toluen	8
2.2. Pregled metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš	9
2.2.1. Preventivni pristup – modifikacija procesa i uređaja	11
2.2.2. Metode naknadne obrade	12
2.2.2.1. Metode oporabe	12
2.2.2.2. Metode naknadne obrade	15
2.3. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva	18
2.3.1. Izvedba katalitičkog sustava	18
2.3.2. Izvedba katalizatora	19
2.3.2.1. Izbor nosača katalizatora	20
2.3.2.2. Izbor katalitički aktivne komponente	21
2.3.3. Oksidi i miješani oksidi prijelaznih metala kao potencijalni katalizatori za nisko temperaturnu oksidaciju hlapljivih organskih spojeva	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Značajke kemikalija	25
3.2. Priprava praškastog katalizatora	25
3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature	29
3.4. Analiza produkata reakcije	31
4. REZULTATI	32
5. RASPRAVA	38
6. ZAKLJUČAK	46

7. LITERATURA	47
8. SIMBOLI I SKRAĆENICE	50
Životopis.....	51

1. UVOD

Prekomjeren razvoj industrije u današnje doba doveo je do znatnog porasta emisija raznih štetnih spojeva u okoliš. Razvijene su različite metode za smanjivanje emisija toksičnih komponenata iz raznih industrija s ciljem reduciranja negativnih učinaka emisija na okoliš i zdravlje ljudi. U skupini štetnih spojeva posebno se ističu hlapljivi organski spojevi (HOS) koji zbog svoje male molekularne mase lako hlapu već na sobnoj temperaturi. Njihova toksičnost može uzrokovati kratkoročne ili dugoročne posljedice na ljudsko zdravlje. Dokazano je da mogu izazvati razne tegobe, od kojih treba spomenuti: alergijsku reakcije na koži, vrtoglavicu, glavobolju, iritaciju dišnog sustava i očiju, poremećaje u vidu, nesvjesticu i brojne druge. Također, dugotrajno izlaganje ovim štetnim spojevima može dovesti i do ozbiljnijih oštećenja mozga, jetre, bubrega kao i reproduktivnog, živčanog i imunološkog sustava. Zbog navedenih činjenica, javnost i zakonodavstvo sve više su zaokupljeni ovim problemom. Republika Hrvatska je ulaskom u Europsku Uniju Uredbom o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima koji se koriste u graditeljstvu i proizvodima za završnu obradu vozila prenijela dio odredbi direktiva Europske unije vezanih za granične vrijednosti hlapljivih organskih spojeva emitiranih iz određenih proizvoda (2004/42/EZ; 1010/79/EU). Razine emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš prati Hrvatska agencija za okoliš i prirodu podnoseći godišnje izvještaje.

Do danas su razvijene razne tehnologije s ciljem smanjenja emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš. Primarno se mogu podijeliti u dvije grupe: a) metode modifikacije postojeće opreme i procesa te b) tehnologije naknadne obrade otpadnih i/ili ispušnih plinova. Tehnologije naknadne obrade koriste se ako je ograničena primjenjivost metoda iz prve grupe, što je vrlo čest slučaj u praksi. Nadalje, druga grupa obuhvaća: a) metode razgradnje i b) metode oporabe. Metode razgradnje uobičajeno se dijele na: a) postupke visoko-temperaturne i b) postupke katalitičke oksidacije te c) metode biološke obrade, a u metode oporabe ubrajaju se apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija i membranska separacija.

Metode koje se najviše koriste, kada nema potrebe sa oporabom hlapljivih organskih spojeva, su visoko-temperaturna (ili toplinska) oksidacija i katalitička oksidacija. Proces katalitičke oksidacije ima nekoliko prednosti u odnosu na toplinsku oksidaciju, a jedna od najvažnijih je mogućnost provođenja reakcije pri znatno nižim radnim temperaturama, što podrazumijeva i uštedu u energiji. Uporabom odgovarajućeg katalizatora smanjuje se energija

aktivacije što omogućava provedbu reakcije pri znatno nižoj temperaturi. Pri takvim uvjetima procesa smanjuje se emisija tzv. termičkih dušikovih oksida, NO_x (dušikov oksid i dušikov dioksid), a zbog velike aktivnosti katalizatora smanjuju se i emisije ugljikovog(II) oksida, CO. Za uspješno provođenje katalitičke oksidacije ključan je odabir aktivnog, selektivnog i stabilnog katalizatora. Nakon što se definira izučavana reakcija koju je potrebno katalizirati, potrebno je opisati reakciju s kemijskog aspekta, tj. utvrditi da li je reakcija termodinamički izvediva te zatim pristupiti izboru odgovarajućeg katalizatora. Ukoliko su ovi uvjeti zadovoljeni katalizator može biti pripremljen, testiran i dizajniran. Katalizatori koji se uobičajeno koriste u reakcijama katalitičke oksidacije su metalni oksidi i plemeniti metali, a mogu se koristiti zasebno ili u različitim kombinacijama.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada opisana je katalitička oksidacija toluena katalizirana primjenom manganovog oksida (MnO_x) u praškastom obliku. Manganovi oksidi, kao što su Mn_3O_4 , Mn_2O_3 i MnO_2 , pokazuju veliku aktivnost pri katalitičkom sagorijevanju organskih hlapljivih spojeva. Katalizatori bazirani na manganovim oksidima imaju dobra katalitička svojstva koja se temelje na svojstvu mangana da sa kisikom tvori okside različitih oksidacijskih stanja. Osim kao katalizatori u brojnim reakcijama, mogu se koristiti kao strukturni i elektronski promotori u heterogenim katalitičkim reakcijama, a predstavljaju i ključnu komponentu u nekim procesima obrade ispušnih plinova iz automobila. U ovom radu katalizator je pripremljen metodom koprecipitacije koja uključuje zajedničko taloženje soli čime se postiže homogena smjesa svih komponenata koje čine sastavni dio katalizatora. Reakcija katalitičke oksidacije toluena provedena je u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora (engl. *fixed bed reactor*) pri atmosferskom tlaku. Reakcija je provedena pri različitim radnim uvjetima mjerenjem konverzija toluena pri zadanim radnim uvjetima. Kao usporedbeni katalizator ispitan je cerijev oksid pri istim radnim uvjetima. Uporaba cerijevog oksida kao katalizatora pokazala se uspješnom u različitim katalitičkim sustavima, primjerice pri redukciji NO_x te pri oksidaciji ugljikovog monoksida u manje štetan ugljikov dioksid.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi

U literaturi postoji više definicija hlapljivih organskih spojeva, a ovdje će biti navedene samo neke od njih.

Hlapljivi organski spojevi obuhvaćaju ugljikove spojeve, izuzev ugljikovog dioksida, ugljikovog monoksida, karboksilnih kiselina, metalnih karbida i karbonata i amonijevog karbonata, koji sudjeluju u atmosferskim fotokemijskim reakcijama [1].

Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) pod organskim hlapljivim spojevima podrazumijeva *svaki organski spoj čija se temperatura vrelišta nalazi u intervalu od (50°C – 80°C) do (240°C – 260°C) uz zasićeni tlak para veći od 100 kPa pri sobnoj temperaturi od 25°C [2].*

U Europskoj uniji organski hlapljivi spojevi definirani su kao *organski spojevi s temperaturom vrelišta manjom od 250°C pri standardnom atmosferskom tlaku od 101.3 kPa [3].*

Postoji velik broj spojeva koji posjeduju navedene karakteristike, a oni najviše zastupljeni navedeni su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Karakteristični hlapljivi organski spojevi [1]

Serijski broj	HOS	Serijski broj	HOS
1	Acetaldehid	10	Izopropil-alkohol
2	Aceton	11	Metil-etil-keton
3	Benzen	12	Metilklorid
4	Ugljikov tetraklorid	13	Monometileter
5	Etilacetat	14	Naftalen
6	Etilenglikol	15	Stiren
7	Formaldehid	16	Toluen
8	Heptan	17	Ksilen
9	Heksan		

Ovisno o njihovom izvoru hlapljivi organski spojevi dijele se na biogene i antropogene. Antropogeni hlapljivi organski spojevi (AHOS) dopijevaju u okoliš zbog sagorijevanja goriva, industrijske proizvodnje, emisija raznih otapala i prometnih djelatnosti [4]. Biogeni hlapljivi organski spojevi (BHOS) su mirisne i aromatske tvari koje potječu od živih organizama, posebice drveća. Zbog velike emisivnosti i reaktivnosti značajno utječu na

kemiju atmosfere, a samim time i na kvalitetu zraka [5]. Hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti prema lakoći kojom hlape, odnosno prema temperaturi vrelišta na: vrlo hlapljive organske spojeve, hlapljive organske spojeve i slabo hlapljive organske spojeve. Karakteristični predstavnici pojedine skupine navedeni su u tablici 2.2. Što je veća hlapljivost spojeva (niža temperatura vrelišta) to je veća vjerojatnost da taj spoj bude emitiran s neke površine ili proizvoda. Zbog velike hlapljivosti vrlo hlapljivih organskih spojeva teško ih je mjeriti te je veća vjerojatnost da se nalaze u zraku u plinovitom stanju nego na površini nekog materijala ili proizvoda. Slabo hlapljive organske spojeve većinom nalazimo u krutinama i kapljevina te na raznim površinama [6].

Tablica 2.2. Podjela hlapljivih organskih spojeva prema temperaturama vrelišta [6]

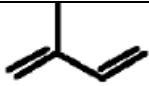

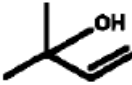

Opis	Interval temperature vrelišta/ °C	Primjeri
Vrlo hlapljivi organski spojevi	<0 do 50-100	Propan, butan metilklorid
Hlapljivi organski spojevi	(50-100) do (240-260)	Formaldehid, toluen, aceton, etanol, heksanal, izopropil alkohol
Slabo hlapljivi organski spojevi	(240-260) do (380-400)	Pesticidi (DDT, plastifikatori...)

2.1.1. Izvori hlapljivih organskih spojeva u okoliš

Emisije hlapljivih organskih spojeva mogu potjecati iz prirodnih izvora, međutim većina emisija potječe iz antropogenih izvora [4].

Organski hlapljivi spojevi ispuštaju se iz prirodnih izvora na moru i kopnu. Emisije ovih komponenti s površina važne su zbog njihove uloge u troposferskoj kemiji i globalnom ciklusu ugljika. Biogeni hlapljivi organski spojevi mogu se podijeliti u četiri kategorije: izopreni, monoterpeni, ostali reaktivni HOS-ovi i ostali HOS-ovi, a njihove značajke su opisane u tablici 2.3. [7].

Tablica 2.3. Biogeni hlapljivi organski spojevi [7]

NAZIV	ŽIVOTNI VIJEK	FORMULA	PRIMJER	STRUKTURA
izopren	1 – 2 h	C_5H_8	izopren	
monoterpen	0,5 – 3 h	$C_{10}H_X$	alfa-pinen	
ostali reaktivni HOS-ovi	< 1 dan	$C_XH_YO_Z$	2-metil-3- buten-2-ol	
ostali HOS-ovi	> 1 dan	$C_XH_YO_Z$	metanol	

Antropogeni izvori hlapljivih organskih spojeva su kemijska postrojenja, rafinerije nafte, farmaceutska postrojenja, proizvodnja automobila, aviona, hrane i tekstila, tiskare, postrojenja za premazivanje i emajliranje proizvoda te proizvodnja elektroničkih komponenti. U svim navedenim proizvodnim procesima organski spojevi su prisutni u obliku naftnih derivata, kemikalija, otapala, pigmenata, premaza, boja ili adheziva.

Tablica 2.4. Prikaz emisija hlapljivih organskih spojeva u 2014. godini po aktivnostima [5]

Aktivnost	Emisija hlapljivih organskih spojeva / tone
Nanošenje ljepila (adheziva)	270,10
Proizvodnja drvenih i plastičnih laminata	50,25
Procesi premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima	2435,06
Kemijsko čišćenje	9,01
Proizvodnja obuće	108,64
Proizvodnja premaza, lakova, boja i ljepila	52,86
Proizvodnja farmaceutskih proizvoda	254,95
Tiskanje	1102,20
Površinsko čišćenje	24,52
Završna obrada vozila	56,63
UKUPNO	4364,2

U kućanstvima također postoje razni proizvodi koji sadrže hlapljive organske spojeve i onečišćuju zrak u zatvorenim prostorima, a to su najčešće boje, proizvodi za skidanje boje, lakovi, otapala, proizvodi za zaštitu drveta, kozmetika, proizvodi za čišćenje i dezinfekciju, sredstva protiv moljaca i pesticidi, osvježivači zraka, građevinski materijal i namještaj, uredska oprema (kopirni aparati i printeri) i drugi [4]. U Tablici 2.3. navedene su emisije hlapljivih organskih spojeva iz antropogenih izvora u Republici Hrvatskoj za 2014. godinu po pojedinim aktivnostima [5].

2.1.2. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na okoliš

Hlapljivi organski spojevi imaju veliki utjecaj na nastajanje troposferskog ozona, koji igra važnu ulogu u nastajanju fotokemijskog smoga koji može uzrokovati sumaglicu, nepovoljno djelovati na biljni i životinjski svijet te uzrokovati zdravstvene tegobe kod ljudi, primjerice iritaciju očiju i probleme s disanjem. Kod pojedinaca, izloženost hlapljivim organskim spojevima može pridonijeti uvećanom riziku od nastanka raka [8]. Do nastanka fotokemijskog smoga dolazi kada štetni spojevi nastali sagorijevanjem fosilnih goriva reagiraju sa Sunčevim svjetlom. Energija Sunčevog zračenja pretvara tako nastala onečišćivala zraka u druge toksične spojeve. Onečišćivala zraka koja su najviše odgovorna za nastajanje fotokemijskog smoga su dušikovi oksidi i hlapljivi organski spojevi [9]. Atomni kisik nastao fotolizom NO₂ vrlo je reaktivan te se brzo spaja s molekulom kisika (O₂) u zraku stvarajući pritom molekulu ozona (O₃). U prisutnosti NO, O₃ se ubrzo raspada te ponovno nastaje dušikov dioksid. Ovaj fotolitički ciklus dušikovog dioksida može se prikazati sljedećim reakcijama:



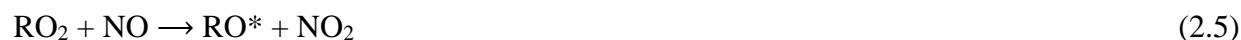
Dok je prisutnost NO₂ potrebna za nastajanje O₃, fotolitički ciklus dušikovog dioksida sam po sebi ne dovodi do nastajanja čistog ozona pa se na taj način ne može objasniti akumulacija ozona. Reakcije (2.1) – (2.3) ukazuju da je za akumulaciju ozona potreban dodatni put kojim se neće razgraditi O₃ pri konverziji NO u NO₂. Alternativni put konverzije NO u NO₂ moguć je

zbog atmosferske fotokemijske oksidacije reaktivnih organskih plinova (ROP). Reakcije ovih spojeva s atomnim kisikom i ozonom omogućuju nastajanje brojnih reaktivnih radikala:

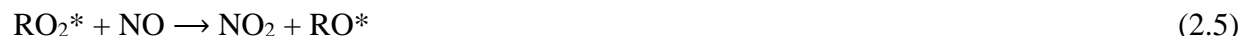


(R – organska grupa)

Peroksidni radikali nastaju reakcijom reaktivnih organskih spojeva (ROP) i hidroksilnih radikala. Ti radikali brzo reagiraju s NO pri čemu nastaje NO₂:



Ovaj alternativni put konverzije NO u NO₂ je važan jer dovodi do akumulacije ozona. Nastajanje hidroksilnog radikala, prikazano u jednadžbom (2.4), važan je korak u cjelokupnom procesu jer ovaj intermedijer reagira s ugljikovodicima u lančanoj reakciji, kojom oksidira dvije molekule NO i uklanja molekulu ugljikovodika, kao što je prikazano sljedećim reakcijama:



[8].

2.1.3. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na zdravlje ljudi

Izloženost emisijama hlapljivih organskih spojeva može uzrokovati razne zdravstvene tegobe koje uključuju iritaciju nosa, očiju i grla, glavobolje, alergijske reakcije na koži, nesvjesticu, gubitak ravnoteže, mučninu, razna oštećenja jetre, bubrega i središnjeg živčanog sustava, a neki spojevi povezani su i s nastankom raka. Simptomi koji se uobičajeno javljaju odmah nakon izlaganja ovim toksičnim spojevima su iritacija očiju i nosa, vrtoglavica te poremećaji vida i pamćenja. Sposobnost organskih spojeva da nepovoljno djeluju na zdravlje ljudi uvelike ovisi o tome je li izlaganje bilo kratkoročne ili dugoročne prirode [10]. Neke

studije pokazale su da je koncentracija hlapljivih organskih spojeva u zatvorenim prostorima dva do pet puta veća od koncentracija na otvorenom. Koncentracije u zatvorenim prostorima ovise o brojnim čimbenicima, npr. o koncentraciji toksičnog spoja u proizvodima, lakoći emitiranja toksičnog spoja s površine, volumenu zraka u sobi ili zgradi, ventilaciji prostora te koncentracijama hlapljivih organskih spojeva na otvorenom.

Da bi se smanjila izloženost ovim toksičnim spojevima u zatvorenim prostorima potrebno je poduzeti određene mjere, npr.:

a) Smanjenje nastajanja toksičnih spojeva

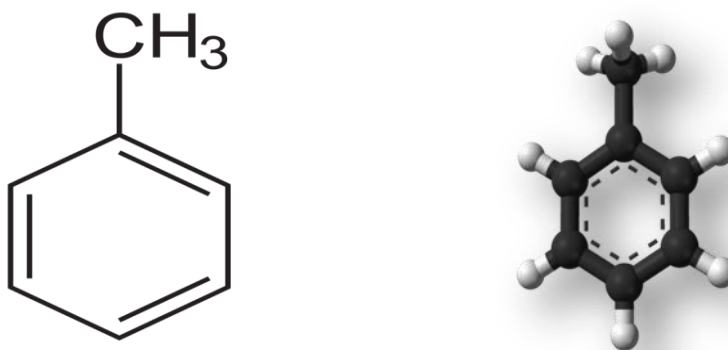
Potrebno je ukloniti ili smanjiti količinu proizvoda koji sadrže hlapljive organske spojeve. Prilikom primjene proizvoda koji sadrže takve komponente potrebno je proučiti mjere opreza. Proizvode koji se ne koriste potrebno je baciti, jer i oni predstavljaju opasnost od ispuštanja neželjenih spojeva i onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima.

b) Ventilacija prostora

Prilikom korištenja proizvoda koji sadrže takve komponente potrebno je osigurati što bolju ventilaciju i ulazak vanjskog zraka. Temperaturu i relativnu vlažnost treba držati na što manjim vrijednostima [11].

2.1.4. Toluen

Toluen je aromatski ugljikovodik, koji na aromatskom prstenu ima vezanu jednu metilnu skupinu [12].



Slika 2.1. Strukturna i molekularna formula toluena

Kemijska formula toluena je $C_6H_5CH_3$, a njegova molekularna masa 92,15 g mol⁻¹. Pojavljuje se kao bezbojna, zapaljiva, refraktivna tekućina koja je slabo topljiva u vodi i posjeduje karakterističan miris. Tlak para toluena pri 25°C iznosi 3786,35 Pa.

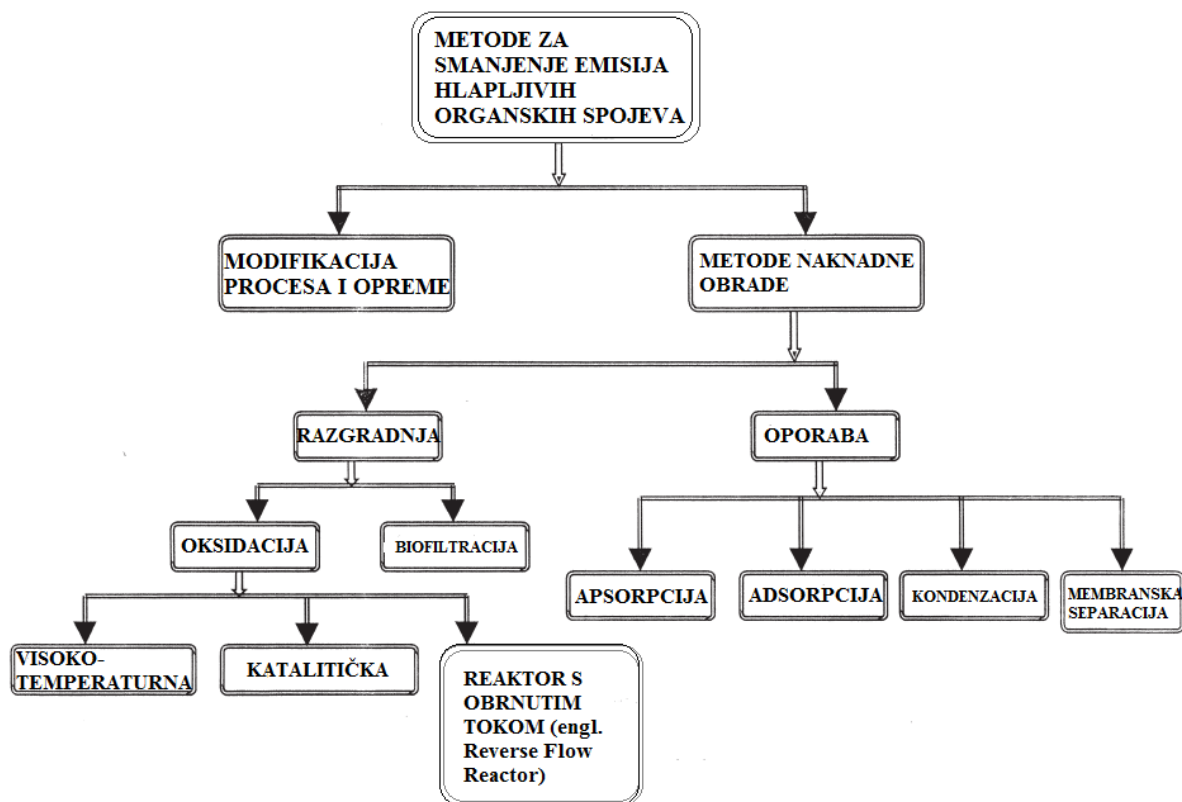
Toluen se najviše primjenjuje u mješavinama koje se dodaju benzinima radi poboljšanja oktanskog broja te, kao otapalo u bojama i premazima, sintetičkim mirisima, adhezivima, tintama i sredstvima za čišćenje. Često se koristi i pri proizvodnji polimera, primjerice najlona, plastičnih boca i poliuretana, kao i u proizvodnji nekih farmaceutskih proizvoda, boja, kozmetičkih lakova za nokte te pri sintezi nekih organskih spojeva.

Najveće koncentracije toluena postižu se u zatvorenim prostorima zbog uporabe različitih proizvoda koji se koriste u kućanstvu (npr. boje, razrjeđivači boja, adhezivi, lakovi za nokte, sintetički mirisi i sl.) te zbog dima cigareta. Namjerno udisanje boje ili ljepila može dovesti do visoke razine izlaganja toluenu, kao i drugim kemikalijama. Do izlaganja emisijama toluena može doći i na radnom mjestu, posebice kad se radi o zanimanjima vezanima uz tiskanje ili bojenje. Emisije toluena iz automobila su primarni izvor toluena kojeg možemo naći u okolnom zraku. Međutim, u okolnom zraku može se naći i zbog proizvodnje, korištenja i odlaganja različitih industrijskih i potrošačkih proizvoda koji sadrže toluen.

Kronično ili akutno izlaganje ljudi i životinja emisijama toluena može izazvati razna zdravstvena oštećenja, primarno oštećenja središnjeg živčanog sustava. Simptomi koji se najčešće javljaju nakon akutnog izlaganja niskim koncentracijama toluena su nesvjestica, pospanost, glavobolja i mučnina. Nakon takve vrste izlaganja kod pojedinaca može doći i do pojave srčane aritmije. Simptomi koji se javljaju nakon kroničnog izlaganja visokim koncentracijama toluena puno su ozbiljniji, a uključuju umor, ataksije, tremore, cerebralne atrofije, nistagmus te nepravilan vid, sluh i govor. Narušavanje središnjeg živčanog sustava, manjak koncentracije, manje deformacije udova i lica te zaostaci u razvoju uočeni su kod djece čije su majke tijekom trudnoće bile izložene toluenu. Međutim, treba naglasiti da su takvi zaključci doneseni na temelju istraživanja koja su uključivala izloženost raznim kemikalijama, a ne samo toluenu [13].

2.2. Pregled metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva

Danas su dostupne različite metode za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu. Općenito govoreći, navedene metode obuhvaćaju metode preventivnog pristupa koje uključuju modifikaciju samog procesa i uređaja te na metode naknadne obrade. Prva grupa metoda podrazumijeva modifikaciju procesne opreme, sirovina i/ili procesa dok se metode naknadne obrade temelje na primjeni dodatnih tehnologija i postupaka potrebnih za smanjenje neželjenih emisija. Iako su metode preventivnog pristupa najučinkovitije, njihova primjena je ograničena jer nije uvijek moguće modificirati proces i/ili procesnu opremu ili takve modifikacije ne dovode do željenih rezultata. Metode naknadne obrade dijele se na metode oporabe i metode razgradnje. Shematski prikaz metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva dan je na slici 2.2. [1].



Slika 2.2. Podjela metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu [1]

Glavni kriteriji pri odabiru navedenih metoda su troškovi, ulazna koncentracija hlapljivih organskih spojeva, protok plina i potrebna očekivana razina smanjenja emisija [14]. U tablici 2.5. dana je usporedba različitih metoda i postupaka s obzirom na protok onečišćenog plina i ukupnu koncentraciju hlapljivih organskih spojeva prisutnih u toku onečišćenog zraka[15].

Tablica 2.5. Usporedba različitih tehnika za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva [15]

Tehnike	Niže koncentracije u struji zraka		Više koncentracije u struji zraka		Primjena
	Učinkovitost	Troškovi	Učinkovitost	Troškovi	
Toplinsko spaljivanje	Visoka	Visoki	Visoka	Srednji	Uglavnom za protoke s visokom koncentracijom
Katalitičko spaljivanje	Visoka	Srednji	Srednja	Srednji	Uglavnom za protoke s nižom koncentracijom
Adsorpcija (filtri s aktivnim ugljenom)	Visoka	Visoki	Srednja	Srednji	Uglavnom za protoke s visokom koncentracijom
Apsorpcija (pranje otpadnih plinova)	-	-	Visoka	Srednji	Uglavnom za protoke s visokom koncentracijom
Kondenzacija	-	-	Srednja	Niski	Samo u posebnim slučajevima za protoke s visokom koncentracijom
Biofiltracija	Srednja do visoka	Niski	Niska	Niski	Uglavnom za protoke s niskom koncentracijom, uključujući i nadzor mirisa

Osim prethodno navedenog, ponekad je neophodno provesti odgovarajuće postupke predobrade plina što uvjetuje primjenu dodatnih uređaja i dovodi do porasta ukupnih troškova. Predobrada uključuje primjerice: razrjeđivanje, predgrijavanje, uklanjanje krutih čestica, odvlaživanje i hlađenje plinskih struja koje je potrebno pročistiti [14].

2.2.1. Preventivni pristup – modifikacija procesa i uređaja

Modifikacije procesa i uređaja uobičajeno predstavljaju najdjelotvornije metode za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva. Modifikacije se odnose na korištenje alternativnih sirovina da bi se smanjila koncentracija HOS-eva na samom ulazu u proces,

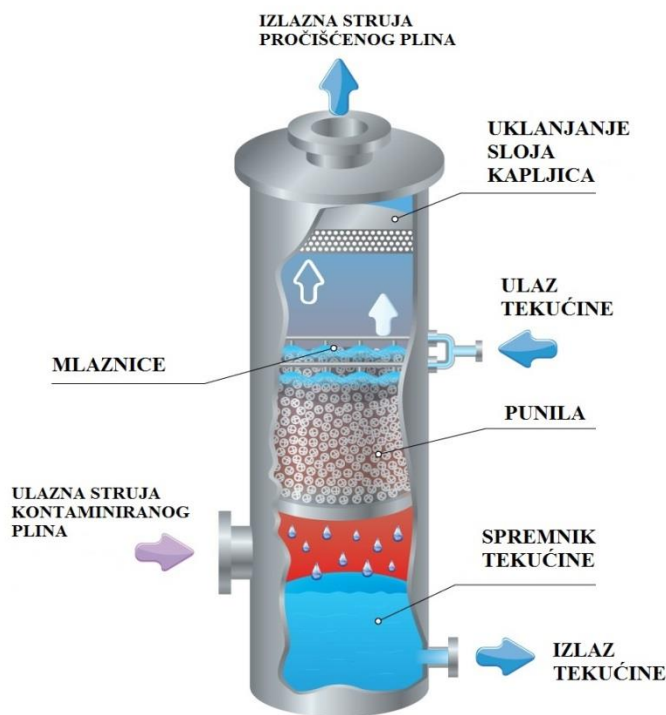
promjene procesnih uvjeta s ciljem smanjenja hlapljivosti te modifikacije opreme koje će u najvećoj mogućoj mjeri onemogućiti ispuštanje HOS-eva u okoliš. Hlapljivi organski spojevi mogu biti emitirani u atmosferu kroz otvorene poklopce spremnika, otvore, zbog ispuštanja na rubovima ventila ili mogu biti rezultat rada pri određenim procesnim uvjetima. U cilju smanjenja emisija para, spremnici mogu biti opremljeni rasprskavajućim diskovima ili tlačnim/vakuumskim kapama ventila kako bi se zadržale emisije pare. Redovito praćenje i popravci procesne opreme također pridonose smanjenju emisija nastalih zbog istjecanja iz ventila, pumpi i cijevi. Osim toga, proces može biti ograđen kako bi se smanjile emisije. Ograđivanjem samog izvora osigurava se smanjenje ispuštanja hlapljivih organskih spojeva u radnu okolinu. Ipak, ograđivanje procesa nije dovoljna mjera predostrožnosti, jer će se, bez poduzimanja dodatnih mjera, toksične komponente nakon nekog vremena ipak ispustiti u okoliš. Taj problem uobičajeno se rješava primjenom tehnologija naknadne obrade koje se primjenjuju na kraju proizvodnog procesa (tzv. end-of-pipe tehnologije) [1].

2.2.2. Metode naknadne obrade

2.2.2.1. Metode uporabe

Apsorpcija, ili ispiranje, često se primjenjuje za razdvajanje plinovitih tokova koji sadrže visoke koncentracije organskih spojeva, posebice onih koji su topljivi u vodi, primjerice etanol, izopropanol, butanol, aceton i formaldehid. Ova metoda intenzivno se primjenjuje s ciljem smanjenja emisija hlapljivih organskih spojeva prilikom prirodnog pročišćavanja plinova i uporabe sporednih produkata pri proizvodnji koksa [16]. Metoda apsorpcije zasniva se na kontaktu između onečišćene struje zraka i odgovarajućeg otapala. Svaki hlapljivi organski spoj koji je topljiv u odgovarajućem otapalu prijeći će u tekuću fazu. Kao rezultat dobiva se pročišćena struja zraka. Ovaj proces provodi se u apsorpcijskoj koloni koja osigurava veliku površinu izmjene između plinovite i tekuće faze potrebnu za proces prijenosa tvari. Apsorber može postići djelotvornost od 95% do 98%. Primjenom punila, plitica i atomizacija tekuće faze može se pospješiti kontakt između plinovite i tekuće faze, a samim time i djelotvornost procesa. Punila u apsorpcijskoj koloni mogu biti nasumično raspoređena ili mogu biti strukturirana. Punila se jako razlikuju s obzirom na veličinu, cijenu i površinu izmjene, a svaka izvedba punila ima svoje prednosti ovisno o uvjetima u kojima se provodi proces. Mali protoci tekućine mogu prouzročiti nedovoljno močenje punila, a krute čestice

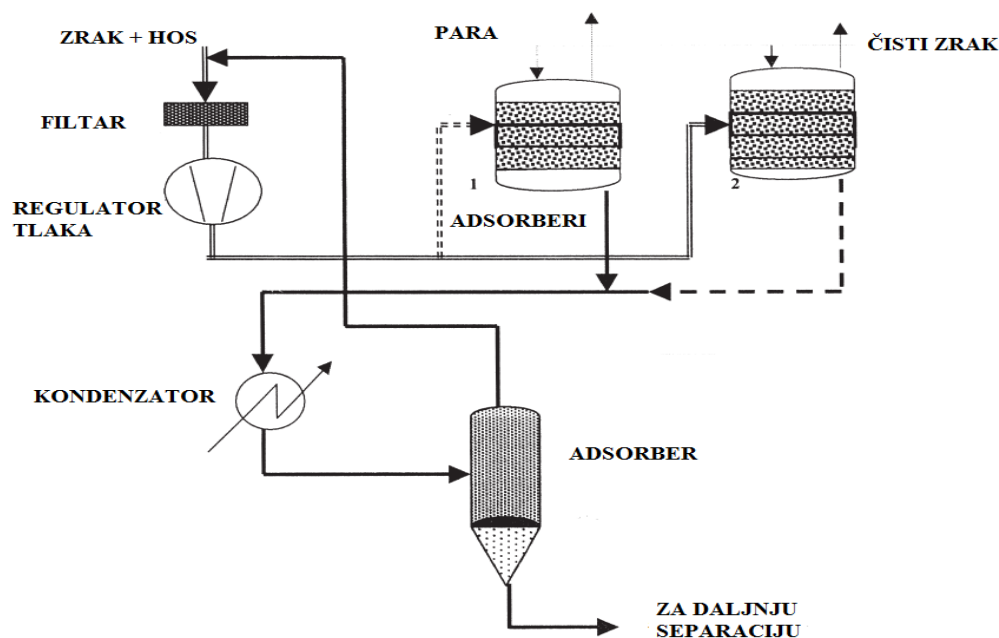
prisutne u ulaznoj struji zraka mogu uzrokovati začepljenje sloja punila. Ulazna tekuća struja može se atomizirati pomoću mlaznica, pri čemu nastaju sitne kapljice koje omogućuju veliku površinu izmjene između tekuće i plinovite faze[1]. Na slici 2.5. prikazana je shema apsorbera s punilima i mlaznicama [17].



Slika 2.3. Shema apsorbera [17]

Adsorpcija je separacijski proces pri kojem se na graničnoj površini između dviju faza (površini krutog adsorbensa okruženog tekućom ili plinskom fazom) nakuplja tvar (adsorbat) koja se želi ukloniti/izdvojiti u koncentraciji većoj nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. Krutina koja se koristi kao adsorpcijsko sredstvo naziva se adsorbens [18]. Na temelju interakcije između adsorbata i adsorbensa proces adsorpcije može se podijeliti na fizičku i kemijsku adsorpciju. Fizička adsorpcija događa se kada se organske molekule drže na površini i u porama adsorbenta slabim privlačnim Van der Waalsovima silama i obično se odigrava pri nižim temperaturama. Pročišćavanje otpadnih plinskih smjesa s vrlo niskom koncentracijom hlapljivih organskih spojeva obično je skup proces. U takvim situacijama moguće je koristiti adsorpciju za povećanje koncentracije neželjenog spoja do one razine koja

je ekonomski prihvatljiva za primjenu odgovarajuće separacijske metode. Adsorpcija na aktivnom ugljenu vrlo često se primjenjuje, a pritom se hlapljivi organski spojevi uklanjaju iz onečišćenog zraka fizičkom adsorpcijom na površini ugljena. Aktivni ugljen je vrlo dobar adsorbens zbog velike aktivne površine koja se javlja zbog njegove porozne strukture koju čine brojne pore i mikropore. S druge strane, aktivni ugljen je zapaljiv, teško ga je regenerirati ukoliko se žele ukloniti otapala s vrlo visokim vrelištem, može dovesti do polimerizacije ili oksidacije nekih otapala u toksične ili netopljive spojeve i potrebno je voditi brigu o vlažnosti. Shema procesa adsorpcije na aktivnom ugljenu dana je na slici 2.4. Zbog navedenih nedostataka tijekom adsorpcije često se kao adsorbent koriste i zeoliti, posebice zahvaljujući njihovoj toplinskoj stabilnosti i hidrofobnosti [1].

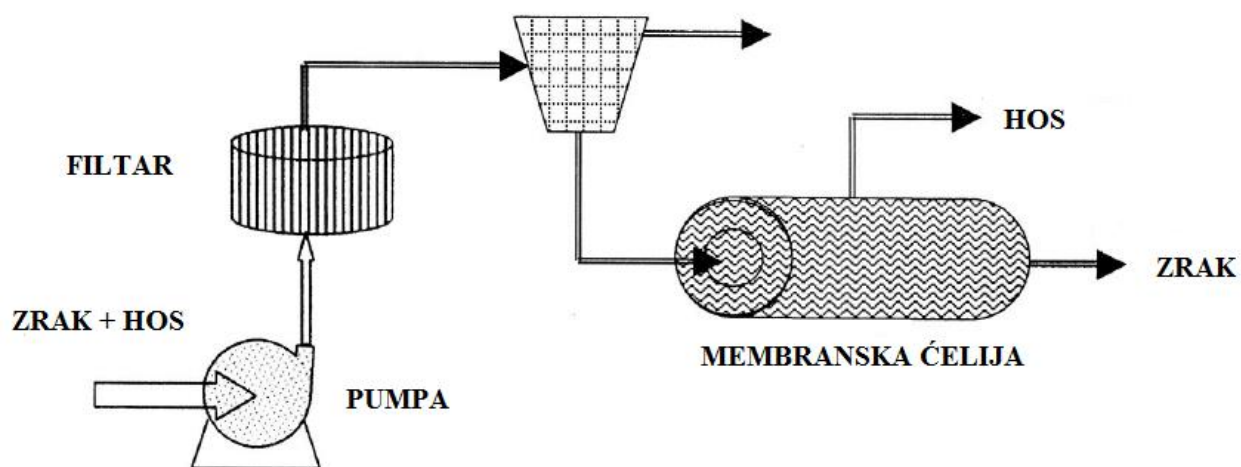


Slika 2.4. Shema procesa adsorpcije HOS-a na aktivnom ugljenu

Kondenzacija je proces pri kojem se separacija ostvaruje povišenjem tlaka pri danoj temperaturi (kondenzacija stlačivanjem) ili snižavanjem temperature pri konstantnom tlaku (kondenzacija hlađenjem) [16]. Ova metoda najpogodnija je pri radu s hlapljivim organskim spojevima čija je temperatura vrelišta viša od 37,78°C, pri koncentracijama višim od 5000 ppm [1].

Membranska separacija zasniva se na primjeni selektivnih membrana, a rezultat ovih procesa je koncentriranje hlapljivih organskih spojeva čija koncentracija na izlazu iz

membranskog modula može biti 5 do 50 puta veća od one na ulazu. Uklonjeni spojevi iz membranskog separacijskog procesa obično se recikliraju i uglavnom ne dolazi do nastajanja ostatka nakon primjene procesa. Ukoliko dolazi do dodatnih emisija, one se ispuštaju u atmosferu preko dimnjaka ili se odvođe na naknadnu obradu (adsorpcija ili spaljivanje). Ova metoda najčešće se koristi za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva koji se ne mogu učinkovito ukloniti postupcima adsorpcije i kondenzacije te za uklanjanje halogenih i skupih otapala. Membranska separacija nije pogodna za obradu pri vrlo velikim protocima plinskih smjesa i za obradu otpadnih plinova koji sadrže male koncentracije VOC-a [19]. Na slici 2.5. dan je shematski prikaz membranskog procesa [1].

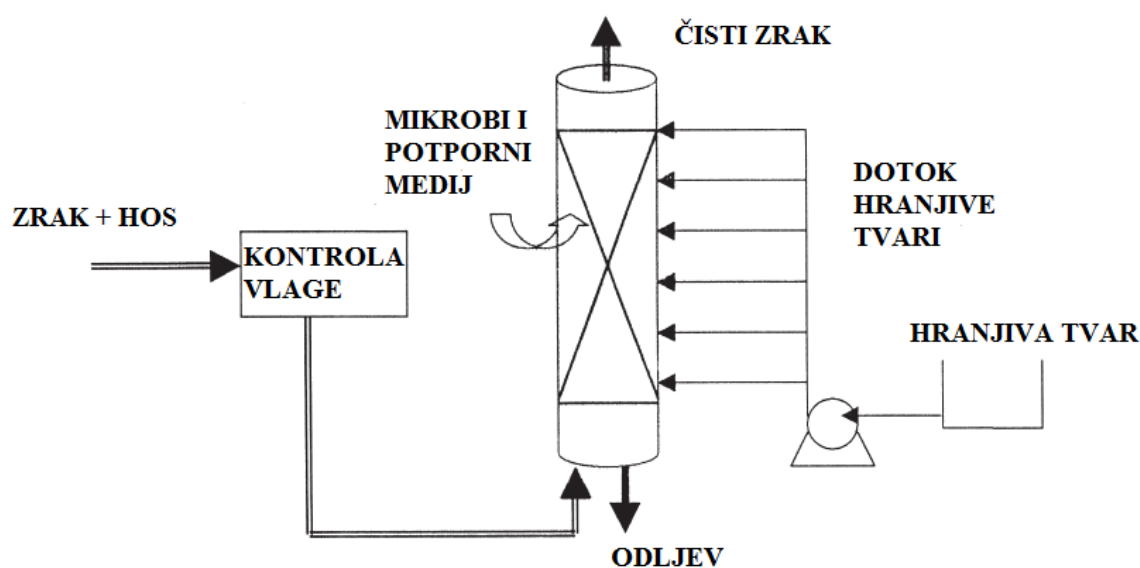


Slika 2.5. Shema pojednostavljenog procesa membranske separacije

2.2.2.2. Metode razgradnje

Biofiltracija se pokazala kao vrlo učinkovita i isplativa metoda za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva koji nastaju tijekom raznih industrijskih procesa. Ova metoda temelji se na sposobnosti mikroorganizama (najčešće bakterija) da u aerobnim uvjetima pretvaraju organska onečišćivala u vodu, ugljikov dioksid i biomasu. U procesu biofiltracije onečišćeni zrak prolazi kroz porozna punila na kojima se nalazi rastuća populacija mikroorganizama. Onečišćivala iz zraka najprije se adsorbiraju na vodenu fazu medija. Stupanj adsorpcije ovisi o kemijskim značajkama onečišćivala (topljivost u vodi, Henryjeva konstanta, molekularna masa i sl.). Nakon adsorpcije, mikroorganizmi prevode onečišćivala u ugljikov

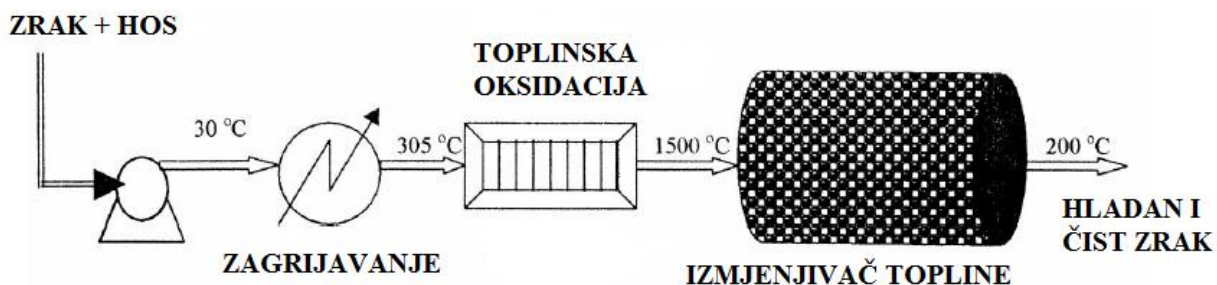
dioksid, vodu, anorganske produkte i biomasu. Učinkovitost procesa biofiltracije ovisi o razgradljivosti spojeva koji se žele ukloniti. Neki antropogeni spojevi mogu sadržavati kompleksne vezne strukture koje su jako otporne u uvjetima mikrobnih enzimskih reakcija. Prilikom provedbe ovih procesa potrebno je održavati optimalni sadržaj vlage da bi se omogućio rast mikroba, izbjegavajući pritom mogućnost začepljenja pora. Osim mogućnosti rada pri blagim radnim uvjetima, prednosti biofiltracije se očituju u činjenici da se ovom metodom onečišćujuća tvar ne prenosi u drugu fazu (npr. prijenos plinovitog onečišćenja u krutu ili kapljevitu fazu) kao što je slučaj s brojnim ostalim metodama pročišćavanja. Shema procesa dana je na slici 2.6. [1].



Slika 2.6. Pojednostavljena shema procesa biofiltracije

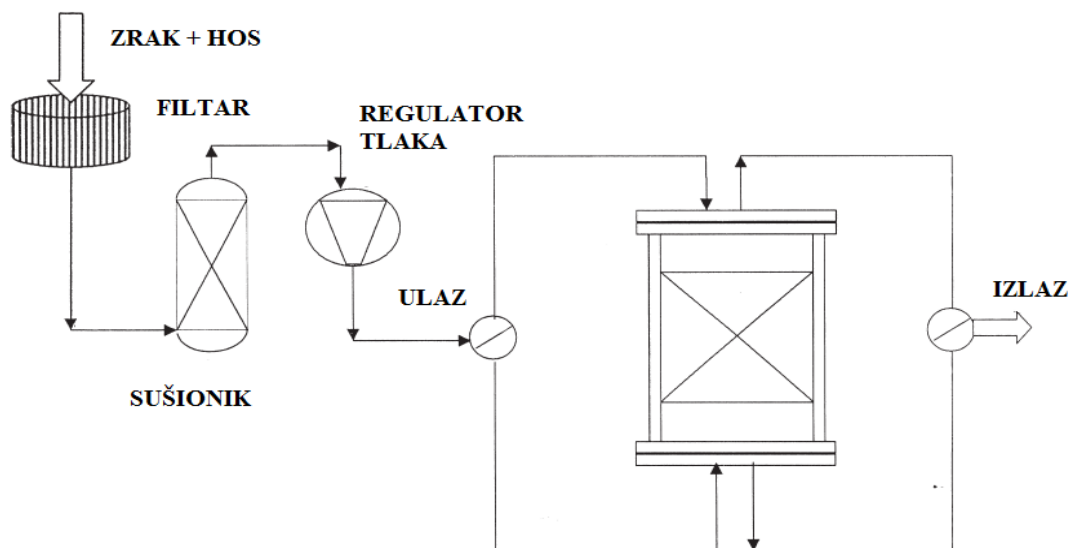
Visoko-temperaturna ili toplinska oksidacija (ili toplinsko spaljivanje) odnosi se na proces oksidacije gorivih materijala što se postiže podizanjem temperature iznad točke samozapaljenja u prisutnosti kisika, a pritom je potrebno održavati visoku temperaturu dovoljno vremena da bi došlo do potpune pretvorbe reaktanata u vodu i ugljikov dioksid. Na učinkovitost ovog procesa utječu: vrijeme, temperatura, turbulencija (za miješanje) i koncentracija kisika [16]. Ovakvi sustavi imaju kapacitet od 0,47 do 235,97 m³s⁻¹. Vrijeme zadržavanja obično iznosi između 0,5 do 1,0 s. Hlapljivi organski spojevi uglavnom oksidiraju pri temperaturama između 704,4°C i 982,2°C. Toplina ispušnih plinova nastalih oksidacijom koristi se za

zagrijavanje nadolazećeg plinskog toka prije ulaza u zonu spaljivanja. Na slici 2.7. prikazana je shema regenerativnog sustava za toplinsku oksidaciju [1].



Slika 2.7. Shema procesa regenerativne toplinske oksidacije

Proces se može provoditi i u reaktorima s promjenom toka strujanja (**RFR – reverse flow reactor**). Proces se obično provodi u adijabatskom reaktoru s punilima u kojem se smjer protoka periodički mijenja zbog egzoternosti reakcije, stoga reaktor radi u nestacionarnim uvjetima rada. Ova metoda još uvijek je fazi razvoja, ali pokazuje određene prednosti u odnosu na ostale metode. Pojednostavljena shema metode dana je na slici 2.8. [1].



Slika 2.8. Shema reakcijskog sustava koji uključuje reaktor s promjenom toka strujanja

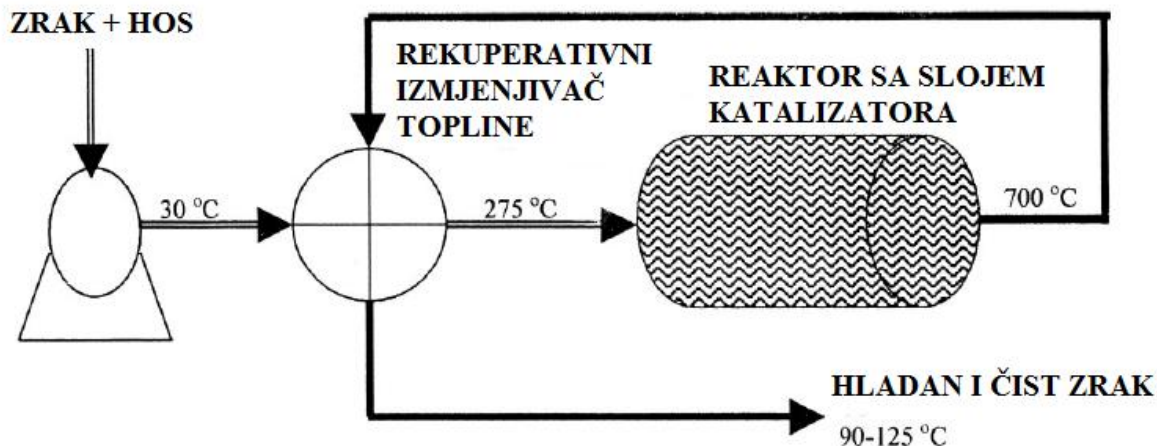
2.3. Katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva

2.3.1. Izvedba katalitičkog sustava

Katalitički sustavi za oksidaciju rade na sličnom principu kao i visokotemperaturni oksidacijski sustavi. Primarna razlika sastoji se u tome da plin, kod katalitičkih sustava, nakon prolaza kroz zonu izgaranja prolazi kroz sloj katalizatora. Primjena katalizatora omogućuje oksidaciju pri znatno nižim temperaturama od onih potrebnih za toplinsku oksidaciju [16]. Zbog niže temperature u katalitičkom reaktoru, niže su i emisije NO_x , a uslijed velikog intenziteta reakcije u poroznom katalizatoru, proces također rezultira nižim emisijama CO i ugljikovodika. Na izvedbu katalitičkog reaktora utječe nekoliko čimbenika: prostorna brzina, sastav i koncentracija VOC, svojstva katalizatora i prisutnost otrova/inhibitora u struji otpadnih plinova. [4]. Struja plina grije se sporednim grijačima na temperaturu od 320°C do 430°C prije prolaza kroz sloj katalizatora. Primjena katalizatora dovodi do smanjenja ukupne veličine uređaja za oksidaciju. Kao katalizatori najčešće se koriste metalni oksidi i plemeniti metali kao što su platina i paladij. Plemeniti metali imaju dulji vijek i općenito su otporniji na pojave kao što su trovanje i onečišćenje, za razliku od jeftinijih metalnih katalizatora kao što su manganovi oksidi.

U katalitičkom sustavu (slika 2.9.) struja onečišćenog plina ulazi u komoru gdje se prethodno zagrijava. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline gdje se pregrijava topline plinova nastalih oksidacijom/izgaranjem. Zagrijani plin potom prolazi kroz sloj katalizatora. Kisik i hlapljivi organski spojevi iz struje plina dolaze do površine katalizatora procesom difuzije i adsorbiraju se na aktivne centre katalizatora pri čemu dolazi do procesa oksidacije. Produkti procesa oksidacije se potom desorbiraju s aktivnih centara i procesom difuzije odvođuju se u struju plina. Tijekom vremena može doći do taloženja krutih čestica na aktivnim centrima katalizatora što može smanjiti njegovu aktivnost [16].

Katalitički sustavi mogu imati kapacitet od $0,47$ do $47,19 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Osobito su pogodni za pročišćavanje plinova koji sadrže male koncentracije hlapljivih organskih spojeva (od nekoliko stotina do nekoliko tisućina ppm). Ponegdje se koriste i veliki katalitički sustavi, iako nisu toliko popularni kao toplinski sustavi, uglavnom zbog velikih troškova zamjene katalizatora [1].



Slika 2.9. Shema procesa katalitičke oksidacije

Katalitička oksidacija može se primijeniti za smanjenje emisija VOC iz pokretnih izvora, što predstavlja veliku prednost ove metode. Uslijed nepotpunog izgaranja goriva u motorima automobila dolazi do ispuštanja štetnih spojeva u atmosferu, poput CO i NO_x. Razvojem katalitičkog pretvornika (tzv. konvertera), poznatog po nazivu TWC (engl. Three way catalyst) smanjuju se emisije CO, NO_x i VOC kemijskom pretvorbom tih spojeva u CO₂, H₂O i N₂. Danas su svi noviji automobili opremljeni s navedenim pretvornicima. Kao i toplinska, katalitička oksidacija ima određena ograničenja kao što su cijena i stabilnost, odnosno životni vijek katalizatora [4].

2.3.2. Izvedba katalizatora

Industrijski kemijski procesi uglavnom su katalitički, što ukazuje na veliku ekonomsku važnost katalizatora. U više od 80% sadašnjih industrijskih procesa u kemijskoj, petrokemijskoj i biokemijskoj industriji, kao i u proizvodnji polimera i zaštiti okoliša, primjenjuju se katalizatori [20]. Da bi neki katalizator bio prikladan za industrijsku primjenu mora ispunjavati niz zahtjeva, a neki od njih su: aktivnost, selektivnost, otpornost na trovanje i onečišćenje, mogućnost regeneracije, stabilnost strukture, odgovarajuće toplinske i mehaničke značajke, reproducibilnost ponašanja, mogućnost reaktivacije i niska cijena [21]. Katalizatori mogu biti: a) jednokomponentni (metalni i nemetalni) i b) višekomponentni (nosač, katalitički aktivna komponenta i promotor/i). Aktivna komponenta nalazi se na mjestu gdje se događa

reakcija između kisika i hlapljivih organskih spojeva. Plemeniti metali i pojedini metalni oksidi su vrlo aktivne komponente u reakcijama oksidacije VOC-a. Nosači katalizatora omogućuju odgovarajuću raspodjelu aktivnih centara i na taj način utječu na dostupnost aktivnih centara molekulama reaktanata [4].

2.3.2.1. Izbor nosača katalizatora

Nosač katalizatora je komponenta katalizatora koja služi kao podloga ili vezivo za katalitički aktivnu komponentu. Glavna funkcija im je povećanje površine aktivne komponente i stabilizacija strukture te same površine katalizatora. U tablici 2.5. navedeni su uobičajeni nosači katalizatora koji se najviše primjenjuju u praksi [21].

Tablica 2.5. Nosači katalizatora [21]

NOSAČ	SPECIFIČNA POVRŠINA, m²g⁻¹	PRIMJENA
γ -Al ₂ O ₃	160 – 250	reakcije krekiranja
α -Al ₂ O ₃	5 - 10	selektivno hidriranje acetilena, selektivna oksidacija
SiO ₂	200 – 800	polimerizacija, hidriranja
Alumosilikati	180 - 1600	reakcije krekiranja, dehidriranja, izomerizacije
Aktivni ugljen	600 – 1800	selektivno hidriranje u proizvodnji finih kemikalija
TiO ₂	40 - 200	selektivna oksidacija o- ksilena do ftalnog anhidrida
Monoliti	0,5 - 2	pročišćavanje ispušnih plinova

2.3.2.2. Izbor katalitički aktivne komponente

Za reakciju katalitičke oksidacije koriste se dvije skupine katalizatora: a) plemeniti metali sa ili bez nosača i b) metalni oksidi.

Plemeniti metali na odgovarajućem nosaču najčešće se primjenjuju za spaljivanje hlapljivih organskih spojeva i pritom se na njih odnosi 75 % svih katalizatora koji se primjenjuju komercijalno. Od plemenitih metala najčešće se upotrebljavaju Pt i Pd zbog velike aktivnosti, a često se legiraju s metalima poput Ru, Rh, Os i Ir. Kao nosači katalizatora najviše se koriste oksidi, primjerice Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SiO_2 . Plemeniti metali imaju veliku aktivnost pri relativno niskim temperaturama i pokazuju veliku selektivnost za nastajanje CO_2 i vode, kao glavnih produkata oksidacije uz minimalno nastajanje djelomično oksidiranih produkata. Međutim, podložni su deaktivaciji trovanjem, posebice halogeniranim spojevima. Kod oksidacije kloriranih ugljikovodika plemeniti metali nisu najbolji odabir, ponajviše zbog cijene i osjetljivosti na trovanje sa spojevima kao što su HCl i Cl_2 . Utvrđeno je da je Pd, u usporedbi s Pt, osjetljiviji na prisutnost olova i sumpora u onečišćenoj struji zraka. Također je ustanovljeno da je utjecaj sumpora pri visokim temperaturama na Pt i Pd pri oksidaciji ugljikovodika zanemariv. S obzirom na toplinsku postojanost, Pd je otporniji od Pt na sinteriranje u oksidirajućoj atmosferi. Pd može biti dispergirani u obliku oksida na Al_2O_3 pri temperaturama višim nego Pt što daje značajnu aktivnost Pd/ Al_2O_3 katalizatoru u oksidirajućoj atmosferi. Oksidi Pt i Pd nisu toliko hlapljivi u odnosu na RuO_2 , OsO_4 , Ir_2O_3 , koji su još i katalitički otrovi. Poželjno je primjenjivati niske koncentracije plemenitih metala u katalizatoru, ponajviše zbog njihove visoke cijene i ograničene dostupnosti. Plemenite metale kao aktivne komponente karakterizira dobra stabilnost i visoka aktivnost pri relativno niskim temperaturama. Negativne značajke katalizatora koji u svom sastavu uključuju plemenite metale, kao što su visoka cijena, osjetljivost na trovanje klorom i mogućnost nastajanja toksičnih polikloriranih spojeva pri oksidaciji kloriranih VOC, potaknule su istraživanje i razvoj alternativnih katalizatora.

Kao alternativni katalizatori često su proučavani su različiti prijelazni metali, bilo kao pojedinačne komponente ili u kombinaciji s plemenitim metalima i uz primjenu različitih nosača katalitički aktivne komponente. Zbog kemijske inertnosti i otežanog postizanja visokog stupnja disperzije na odgovarajućem nosaču, zlato se smatralo lošim katalitički aktivnim metalom. Usprkos tome, nedavno je uočena visoka aktivnost nanočestica zlata, nanesenih na metalne okside, poput Fe_2O_3 , Co_3O_4 i Mn_2O_3 pri oksidaciji VOC-a. Proučavanjem prijelaznih

metala na zeolitima kao nosačima, utvrđeno je da kationi prijelaznih metala povećavaju kiselost zeolita i kemisorpciju kisika, te na taj način poboljšavaju aktivnost zeolita pri oksidaciji VOC-a. Osim prijelaznih metala, kao alternativa plemenitim metalima koriste se i oksidi prijelaznih metala, posebice oksidi Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu [4].

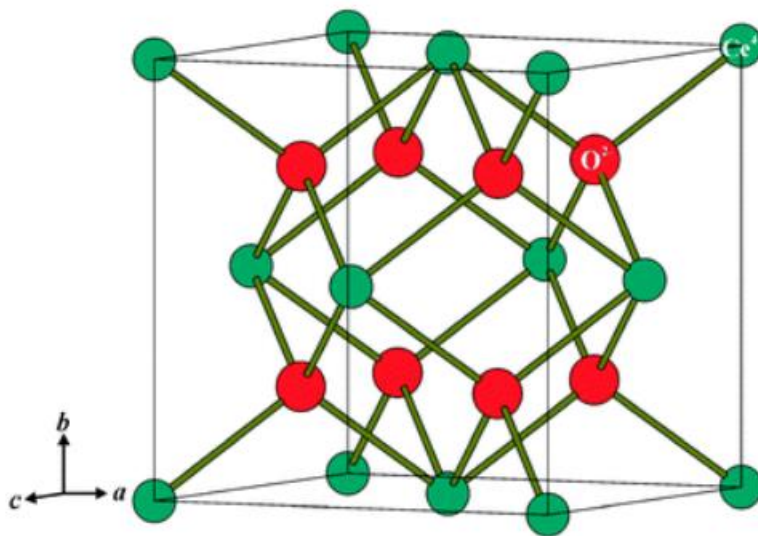
2.3.3. Oksidi i miješani oksidi prijelaznih metala kao potencijalni katalizatori za nisko temperaturnu oksidaciju hlapljivih organskih spojeva

Oksidi prijelaznih metala su, u usporedbi s plemenitim metalima, jeftiniji i općenito otporniji na trovanje. Međutim, metalni oksidi često pokazuju manju aktivnost što uvjetuje njihovu primjenu pri nižim prostornim brzinama i višim temperaturama u cilju postizanja zadovoljavajućih katalitičkih značajki. Obično posjeduju veliki udio metala te istovremeno mogu imati veliku aktivnu površinu. Ti oksidi prijelaznih metala mogu biti jednostavni, složeni ili kombinirani [4]. Općenito, u najaktivnije katalizatore za oksidaciju ubrajaju se oksidi mangana i kobalta.

Manganovi oksidi, kao što su Mn_3O_4 , Mn_2O_3 i MnO_2 , poznati su po visokoj aktivnosti u reakcijama katalitičke oksidacije VOC-a, u kojima nastaje CO_2 kao glavni produkt uz potpunu konverziju. Katalitička aktivnost MnO_x katalizatora pripisuje se sposobnosti mangana da stvara okside različitih oksidacijskih stanja. Manganovi oksidi često se primjenjuju kao katalizatori, kao strukturni i elektronski promotori u heterogenim katalitičkim reakcijama te su kao jedna od ključnih komponenata u katalitičkom pretvorniku (tzv. *three way catalyst*) koji se koristi pri obradi ispušnih plinova iz automobila. Njihova katalitička primjena je, prije svega, moguća zbog njihove visoke učinkovitosti u redukcijско-oksidacijskim reakcijama. Njihova redoks svojstva mogu se znatno poboljšati kombinacijom s nekim drugim elementima [22]. Neke kombinacije oksida pokazale su veću aktivnost u odnosu na okside pojedinačnih metala i aktivnost usporedivu sa onom plemenitih metala. Primjeri takvih katalizatora su: Cu-Mn, Cu-Cr, Cu-V, Mn-Ni, Ag-Mn, Ag-Co, Cr-Co, Co-Zn i Cu-Al. Veća aktivnost kombiniranih metalnih oksida u odnosu na aktivnost pojedinačnih oksida ukazuje na sinergistički utjecaj dviju aktivnih faza [4].

Cerijev (IV) oksid (CeO_2) jedan je od najreaktivnijih oksida rijetkih zemalja, a zbog svojih kemijskih i fizikalnih značajki intenzivno se proučava s ciljem primjene u

industrijskim procesima kao i u zaštiti okoliša [23]. Osim kao katalizator, primjenjuje se i kao adsorbens, materijal za poliranje, senzor za plinove, za pročišćavanje ispušnih plinova, kao nosač katalizatora itd. [24]. Istraživanja su pokazala da nanostrukturirani cerijev (IV) oksid posjeduje bolja katalitička svojstva od CeO_2 čije su čestice znatno većih dimenzija. Nanomaterijali su materijali kod kojih se najmanje jedna dimenzija nalazi na nanorazini. Zbog svojih specifičnih svojstava i mogućnosti kontroliranja veličine i morfologije koriste se u raznim područjima, primjerice u katalizi, optici, elektronici, keramici, itd. CeO_2 nanokristali posjeduju kristalnu strukturu fluorita. U toj strukturi cerijevi atomi izgrađuju plošno centriranu kubičnu (FCC) ćeliju u kojoj kisikovi atomi zauzimaju tetraedarske intersticije. Na slici 2.10. prikazana je FCC ćelija CeO_2 strukture gdje je svaki cerijev kation okružen s osam najbližih susjeda, kisikovih aniona, dok je svaki kisik okružen s četiri cerijeva kationa. Postoje različite metode kojima je moguće sintetizirati nanočestice cerijeva (IV) oksida, a najpoznatije su: sol-gel sinteza, sonokemijska sinteza, termički raspad, mikroemulzijska sinteza i hidrotermalna sinteza [25].



Slika 2.10. FCC kristalna ćelija CeO_2 strukture [26]

Metalni oksidi koji su također pokazali veliku katalitičku aktivnost su: bakrov oksid (CuO), kobaltov oksid (SnO_2), srebrov oksid u kombinaciji s manganovim oksidom ($\text{Ag-Mn}(4:1)/\text{Al}_2\text{O}_3$) ili kobaltovim oksidom ($\text{Ag-Co}(4:1)/\text{Al}_2\text{O}_3$), uranijev oksid i niobijev oksid. Zanimljivu grupu oksida čine oksidi perovskitne strukture. Perovskiti su miješani oksidi opće formule ABO_3 , gdje je A obično lantanoidni i/ili zemnoalkalijski ion, a B je najčešće ion

prijelaznih metala. Perovskiti su, zahvaljujući svojim dobrim katalitičkim i fizikalno-kemijskim svojstvima kao što su ionska provodljivost i visoka toplinska stabilnost, također dobra alternativa plemenitim metalima prilikom provođenja reakcija katalitičke oksidacije [4]. U literaturi je moguće naći i rezultate istraživanja koja uključuju pripremu katalizatora u monolitnom obliku čiji kemijski sastav uključuje perovskitni oksid, vezivo i odgovarajuće surfaktante, a takav katalizator pokazao se prikladnim za spaljivanje onečišćenih plinskih smjesa pri vrlo visokim temperaturama (ca. 1000°C). Velike prednosti takvih katalizatora, osim velike toplinske stabilnosti, su velika stabilnost tijekom kontinuiranog rada u vremenu od jednog mjeseca pri temperaturi od 900°C bez gubitka integriteta monolitne strukture, smanjenja mehaničkih značajki i smanjenja katalitičke aktivnosti [27]. Očigledno je da je, osim samog kemijskog sastava katalizatora, ključno pitanje i odgovarajući oblik katalizatora koji osigurava optimalni kontakt katalitički aktivnih centara i reaktivnih molekula koje je potrebno razgraditi/ukloniti iz onečišćenih plinskih tokova prije njihovog ispuštanja u okoliš.

Na temelju prethodno navedenog može se zaključiti da se za katalitičku razgradnju hlapljivih organskih spojeva primjenjuju različiti tipovi katalizatora, pri čemu izbor katalizatora, između ostalog zavisi o sastavu onečišćenog plina odnosno o tipu VOC-a. Plemeniti metali kao što su Pt i Pd ili njihova kombinacija na odgovarajućem nosaču pokazuju vrlo veliku aktivnosti pri spaljivanju VOC-a, međutim podložni su deaktivaciji trovanjem u prisutnosti sumpora, fosfora, halogena i nekih metala. Metalni oksidi koji su se pokazali zanimljivim su obično oksidi prijelaznih metala koji također ponekad dolaze u kombinaciji s odgovarajućim nosačem. Međutim, još uvijek postoji potreba za daljnjim poboljšanjem sustava za katalitičku oksidaciju što se, između ostalog, može postići poboljšanjem postojećih i pronalaženjem novih tipova katalizatora. Dodatni poticaj za buduća istraživanja predstavljaju novi zakonski propisi koji se zasnivaju na sve strožim kriterijima s obzirom na dozvoljene emisije u okoliš [27].

U nastavku ovog rada prikazani su rezultati izučavanja katalitičke oksidacije toluena kao predstavnika hlapljivih organskih spojeva. Pritom su uspoređene konverzije toluena dobivene primjenom dva tipa metalnih oksida, manganovog oksida, MnO_x i cerijevog oksida, CeO_2 .

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada naveden je popis svih kemikalija i ostalih korištenih materijala. Opisani su postupci priprave i karakterizacije primjenjivanih praškastih katalizatora te izvedba katalitičkih mjerenja. Opis aparature i analize produkata reakcije dan je u završnom dijelu eksperimentalnog rada.

3.1. Značajke kemikalija

Popis kemikalija korištenih u radu nalazi se u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada

Kemikalije/materijali
Deionizirana voda
Manganov (II) nitrat tetrahidrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Natrijev karbonat, Na_2CO_3
Mješavina toluen/dušik, (ca. 242 ppm toluena) SOL Group, Monza (Italia)
Sintetski zrak (20,5 vol.% O_2 u N_2) (Messer)
Dušik (N_2), čistoće 5.0 (Messer)
Cerijev (II) oksid, CeO_2 , nanostrukturirani katalizator

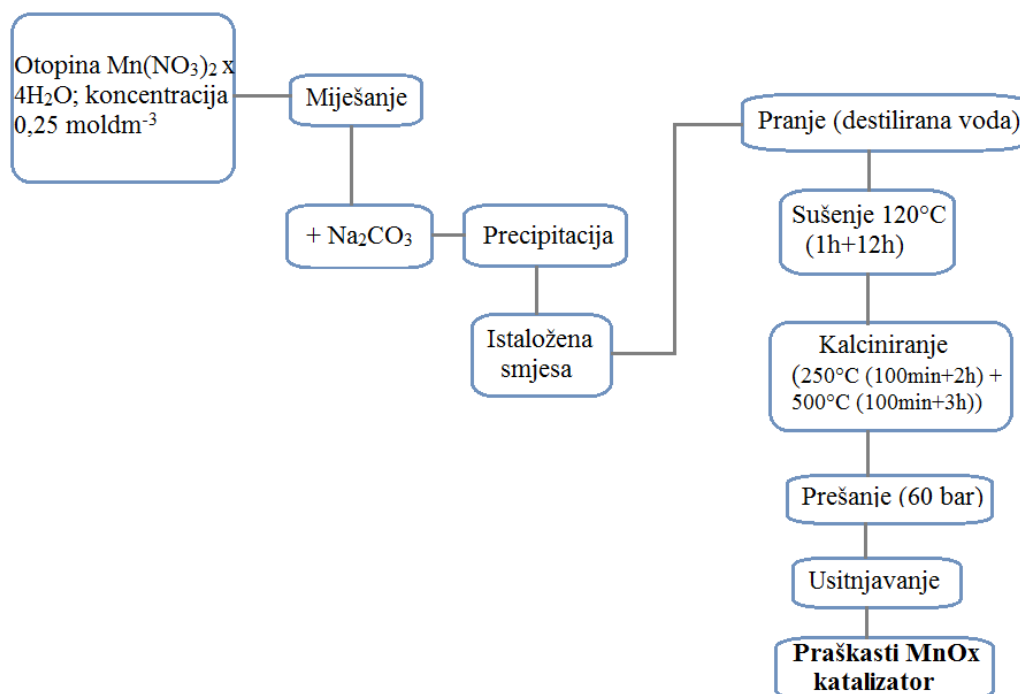
3.2. Priprava praškastog katalizatora

Priprava MnO_x katalizatora

Katalizator (MnO_x) je pripremljen metodom precipitacije koja uključuje taloženje željene komponente iz koncentrirane otopine odgovarajuće metalne soli. Shematski prikaz priprave katalizatora metodom precipitacije prikazan je na slici 3.1.

Priprema katalizatora započela je pripremom otopine manganove soli. Pripremljena je otopina manganovog (II) nitrata tetrahidrata ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) koncentracije $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ koja je intenzivno miješana pri čemu je dodavana otopina natrijeva karbonata (Na_2CO_3), najprije koncentracije 1 mol dm^{-3} , a potom koncentracije $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ sve do

postizanja pH vrijednosti od 8,4. Pripremljena suspenzija ostavljena je da stoji 48 h, nakon čega je profiltrirana i isprana destiliranom vodom. Potom je uslijedilo sušenje na 120°C (1h+12h) i kalciniranje na 250°C (100min+2h) i 500°C (100min+3h). Pripremljeni praškasti katalizator prešan pri tlaku od 60 bara, a zatim je usitnjen i izdvojena je frakcija odgovarajućih dimenzija čestica (0,400 mm–0,315mm). Masa katalizatora korištenog u katalitičkim eksperimentima iznosila je 0,05 g. MnO_x katalizator dobiven je u obliku crno-smeđeg praha, a prikazan je na slici 3.2.



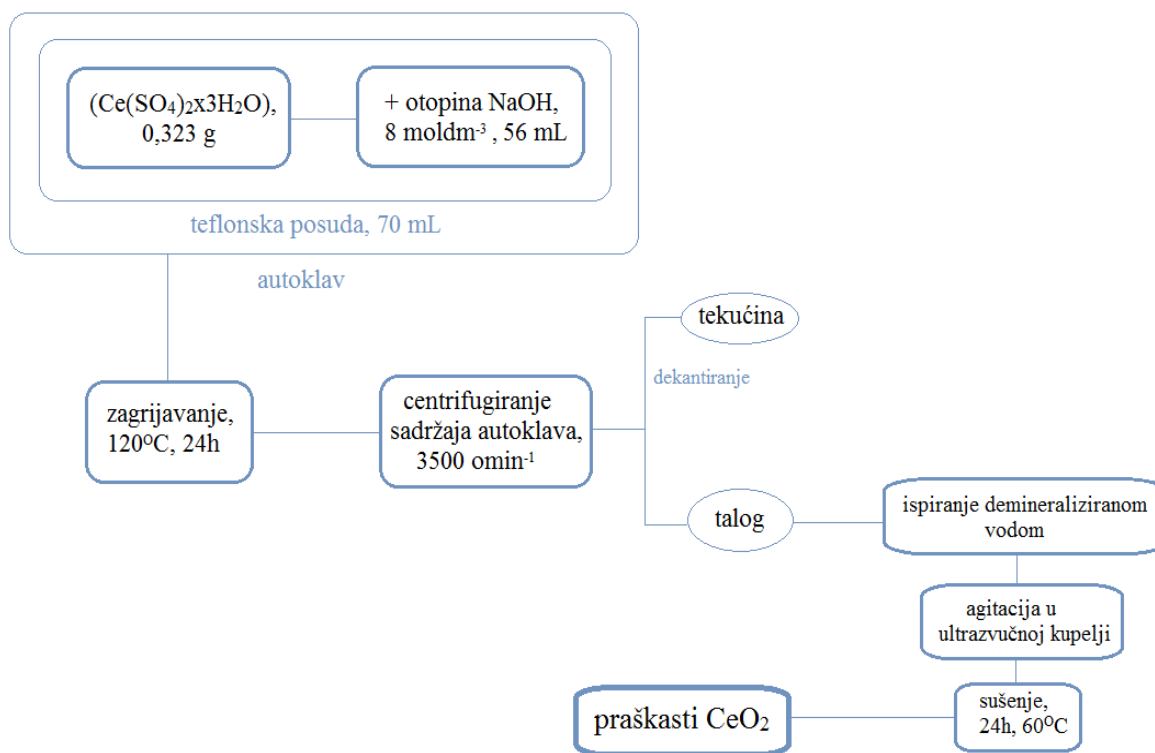
Slika 3.1. Shematski prikaz pripreme praškastog MnO_x katalizatora



Slika 3.2. Praškasti MnO_x katalizator

Priprava CeO_2 katalizatora

Nanostrukturirani cerijev (II) oksid pripremljen je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu primjenom hidrotermičke sinteze. Cerijev (IV) sulfat trihidrat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mase 0,323 g, otopljen je u 56 mL otopine NaOH koncentracije 8 mol dm^{-3} u teflonskoj posudi volumena 70 mL. Potom je teflonska posuda stavljena u autoklav od nehrđajućeg čelika i čvrsto zatvorena. Autoklav je zatim zagrijavan u peći pri 120°C tijekom 24 h. Nakon hlađenja, sadržaj autoklava je centrifugiran uz brzinu od 3500 okretaja/minuti. Tekućina je dekantirana, a talog ispran demineraliziranom vodom. Ispiranje taloga potpomognuto je agitacijom u ultrazvučnoj kupelji. Postupak ispiranja i centrifugiranja ponovljen je još dva puta. Dobiveni produkti na kraju su sušeni 24 sata na temperaturi 60°C na zraku. Shematski prikaz opisanog procesa dan je na slici 3.3., a dobiveni praškasti CeO_2 katalizator svijetlo žute boje prikazan je na slici 3.4.

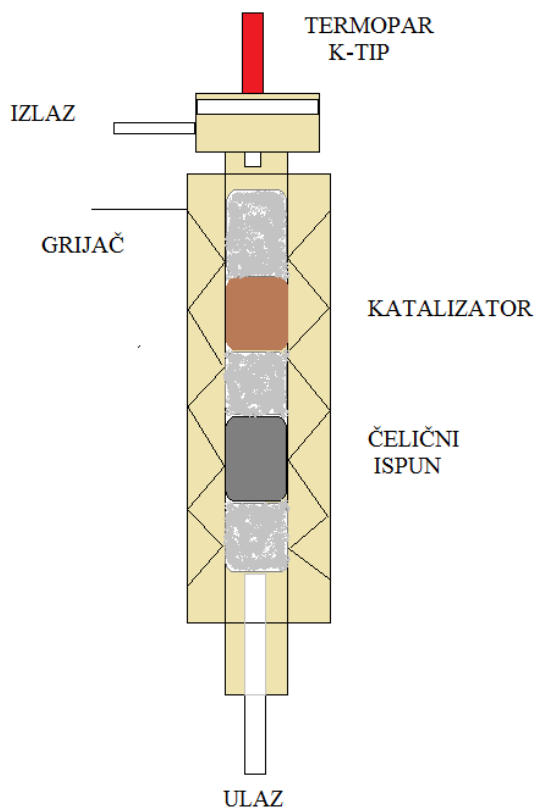


Slika 3.3. Shematski prikaz pripreme praškastog CeO_2 katalizatora primjenom hidrotermičke sinteze



Slika 3.4. Praškasti CeO_2 katalizator

Pripremljeni katalizator smješten je u cijevni reaktor između slojeva silike, a reakcijska smjesa je prolazila od dna prema vrhu reaktora. Shematski prikaz reaktora dan je na slici 3.5.



Slika 3.5. Shematski prikaz cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature

Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija katalitičke oksidacije toluena dan je u tablici 3.2. Reakcija je provedena u cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem praškastog katalizatora.

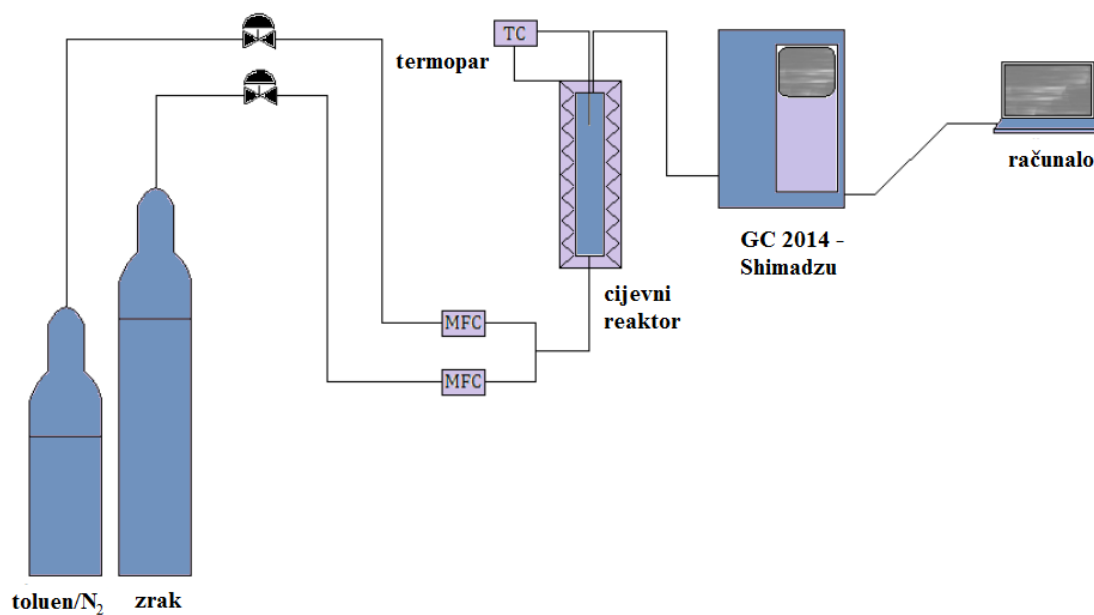
Tablica 3.2. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

RADNI UVJETI	Cijevni reaktor s nepokretnim slojem praškastog MnO _x katalizatora	Cijevni reaktor s nepokretnim slojem CeO ₂ katalizatora
temperatura, T/°C	100-350	100-400
tlak, p/Pa	101325	101325
koncentracija toluena, φ/ppm	210,43	210,43
ukupni protok reakcijske smjese, v_o/mLmin⁻¹	23-138	23-138
masa katalizatora, m/g	0,05	0,05

Aparatura na kojoj je proveden eksperiment sastojala se od:

- laboratorijskog cijevnog reaktora,
- dva masena mjerila protoka (MFC, 2x4800 Series i 1xSLA 5850)
- sustava za mjerenje i vođenje temperature (TC208 Series),
- plinskog kromatografa za analizu produkta reakcije (GC – 2014, Shimadzu),
- odgovarajuće programske podrške Shimadzu GCSolution (program za analizu i obradu podataka)

Na slici 3.6. prikazan je shematski prikaz aparature i njezinih dijelova, a na slici 3.7. prikazana je fotografija eksperimentalne aparature.



Slika 3.6. Shematski prikaz eksperimentalne aparature



Slika 3.7. Eksperimentalna aparatura

Katalitička oksidacija toluena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem praškastog MnO_x odnosno CeO_2 katalizatora pri atmosferskom tlaku te uz konstantnu masu katalizatora (0,05 g). Reakcija je provedena u izotermnim uvjetima pri različitim

prostornim vremenima i temperaturama te uz konstantan volumni omjer mješavine toluena u dušiku (210,43 ppm toluena u N₂) i sintetskog zraka (koji je korišten kao oksidans) (20:3). Promjenom ukupnog volumnog protoka smjese u reaktoru uz konstantnu masu katalizatora omogućen je rad pri različitim prostornim vremenima. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara (K-tip) smještenog u središnjem dijelu cijevnog reaktora. Termopar je bio povezan sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature. Katalitički sloj je bio smješten između dva kvarcna sloja. Gornji kvarcni sloj sprječavao je odnošenje katalizatora iz reaktora zajedno sa smjesom reaktanata, a donji sloj je omogućavao smještaj katalitičkog sloja unutar reaktora.

3.4. Analiza produkata reakcije

Sastav plinske smjese na izlazu iz reaktora analiziran je primjenom plinske kromatografije. Korišten je plinski kromatograf s plameno ionizacijskim detektorom (Shimadzu model GC-2014). U okviru programske podrške Shimadzu GC Solution[®] nalazi se program za mjerenje i obradu podataka pomoću kojeg je analizirana plinska smjesa. U tablici 3.3. navedeni su uvjeti kromatografske analize.

Tablica 3.3. Uvjeti kromatografske analize

GC/FID	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije punila	60/80 mesh (250/177 μ m)
Volumen petlje za uzimanje uzorka	0,5 cm ³
Plin nosilac	dušik, N ₂
Temperatura detektora	523 K

4. REZULTATI

U ovom dijelu rada tablično su prikazani rezultati dobiveni tijekom mjerenja.

Tablica 4.1. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s praškastim MnO_x katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena, tj. stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka

v_o (toluen+N ₂) mL/min	v_o (zrak) mL/min	v_{uk} mL/min	w(toluen) ppm	T °C	X _A %
120	18	138	210,43	100	0,00
				150	3,60
				160	5,03
				175	27,48
				185	47,05
				200	71,00
				215	75,86
				230	80,19
				250	83,84
				275	87,22
				300	88,92
				350	91,31
100	15	115	210,43	100	0,00
				150	3,55
				160	6,85
				175	28,79
				185	50,94
				200	72,76
				215	78,85
				230	82,47
				250	84,90
				275	88,85

				300	90,63
				350	92,62
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	3,19
				160	7,97
				175	34,85
				185	57,04
				200	75,79
				215	81,22
				230	85,11
				250	88,38
				275	91,03
				300	92,31
				350	94,20
60	9	69	210,43	100	0,00
				150	4,96
				160	11,85
				175	45,72
				185	62,24
				200	80,50
				215	85,33
				230	88,54
				250	91,25
				275	93,46
				300	94,59
				350	96,14
40	6	46	210,43	100	0,00
				150	5,91
				160	15,18

				175	58,25
				185	73,76
				200	86,03
				215	89,79
				230	92,20
				250	94,31
				275	96,04
30	4,5	34,5	210,43	100	0,00
				150	9,15
				160	21,81
				175	68,87
				185	80,68
				200	89,46
				215	92,44
				230	94,62
				250	96,10
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	11,29
				160	31,41
				175	80,52
				185	86,97
				200	93,13
				215	95,12
				230	96,55
				250	97,46

Tablica 4.2. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru s praškastim CeO₂ katalizatorom na konverziju toluena uz konstantnu početnu koncentraciju toluena, tj. stalan omjer volumnog protoka smjese toluena i dušika te volumnog protoka zraka

v_o (toluen+N₂) mL/min	v_o(zrak) mL/min	v_{uk} mL/min	w(toluen) ppm	T °C	X_A %
120	18	138	210,43	100	0,00
				150	5,21
				175	11,10
				200	22,22
				225	31,44
				250	45,99
				275	59,51
				300	68,77
				350	80,03
				400	84,92
100	15	115	210,43	100	0,00
				150	6,78
				175	13,21
				200	23,56
				225	34,22
				250	49,62
				275	62,18
				300	72,64
				350	82,91
				400	87,70
80	12	92	210,43	100	0,00
				150	8,07
				175	15,47
				200	26,01

				225	38,85
				250	54,49
				275	67,55
				300	78,35
				350	87,84
				400	91,33
60	9	69	210,43	100	0,00
				150	8,88
				175	17,84
				200	29,80
				225	44,19
				250	60,83
				275	75,23
				300	84,97
				350	92,13
				400	94,28
40	6	46	210,43	100	0,00
				150	10,94
				175	23,46
				200	36,77
				225	52,76
				250	71,02
				275	84,37
				300	91,52
				350	96,84
				400	97,82
30	4,5	34,5	210,43	100	0,00
				150	15,21
				175	28,21

				200	42,41
				225	58,96
				250	77,59
				275	89,24
				300	95,06
				350	98,30
20	3	23	210,43	100	0,00
				150	20,03
				175	36,82
				200	50,76
				225	68,53
				250	85,08
				275	94,17
				300	97,62
				350	99,03

5. RASPRAVA

Onečišćenje zraka uzrokovano emisijama toksičnih spojeva iz raznih izvora, posebice industrijskih postrojenja i prometnih djelatnosti, danas predstavlja veliki problem u zaštiti okoliša, a može znatno utjecati na zdravlje ljudi i životinja. Prema podacima svjetske zdravstvene organizacije (WHO) procjenjuje se da se oko 2,7 milijuna smrtnih slučajeva godišnje može pripisati onečišćenju zraka. Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) jedan je od glavnih uzročnika onečišćenja zraka.

VOC su organski spojevi koji imaju vrlo nisku temperaturu vrelišta pa isparavaju već pri sobnoj temperaturi, a emisije uglavnom potječu iz raznih biogenih i antropogenih izvora. Pojedini predstavnici VOC povezani su s nastajanjem izrazito štetnog fotokemijskog smoga. Zbog navedene problematike, javnost i zakonodavstvo sve su više zaokupljeni razvojem strategija i odgovarajućih tehnologija kojima će se smanjiti emisije hlapljivih organskih spojeva u atmosferu. Brojne međunarodne konvencije i strategije održivog razvoja nalažu sve strože kriterije o dozvoljenim koncentracijama VOC-a u okolišu. S ciljem zadovoljavanja zakonskih kriterija o dopuštenim koncentracijama VOC-a u okolišu, znanstvenici intenzivno rade na poboljšavanju postojećih i razvoju novih tehnologija koje će omogućiti smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva, kako iz pokretnih, tako i iz nepokretnih izvora emisija.

Razvijene su različite tehnologije za smanjenje emisija VOC u okoliš, a primarno se mogu podijeliti u dvije skupine: a) primarne ili preventivne metode koje se zasnivaju na modifikaciji postojeće procesne opreme i tehnoloških procesa te b) sekundarne metode koje se zasnivaju na naknadnoj obradi otpadnih i/ili ispušnih plinova (engl. *end of pipe tehnologije*). Modifikacije se odnose na primjenu alternativnih sirovina s ciljem smanjenja koncentracija VOC-a na samom ulazu u proces odnosno u pojedinim procesnim stupnjevima, promjene procesnih uvjeta s ciljem smanjenja hlapljivosti pojedinih sudionika procesa te odgovarajuće modifikacije procesne opreme. Iako je takav pristup najdjelotvorniji i najprihvatljiviji jer se njime rješava problem na samom mjestu nastanka, ponekad takav pristup nije dovoljan i potrebno je primijeniti odgovarajuće metode naknadne obrade otpadnih plinskih tokova, a često je potrebno i kombinirati različite postupke u cilju ispunjenja ekonomskih i ekoloških kriterija. Metode naknadne obrade otpadnih/ispušnih plinskih tokova uključuju: a) metode oporabe i b) metode razgradnje. Metode oporabe uključuju apsorpciju, adsorpciju, kondenzaciju i membransku separaciju, a uglavnom se ove metode koriste u situacijama kada sastojak koji se

uklanja iz plinske smjese ima veliku uporabnu vrijednost. Kod primjene adsorpcije ili apsorpcije javlja se problem vezan uz prijenos neželjene komponente iz jednog medija u drugi pri čemu nastaje otpadni materijal kojeg je potrebno dodatno obraditi kako ne bi izazvao dodatne neželjene utjecaje na okoliš. U metode razgradnje ubrajaju se: a) visoko-temperaturna oksidacija, b) oksidacija uz prisutnost katalitički aktivne komponente i c) biofiltracija koja se odvija uz prisutnost određenih mikroorganizama. Visoko-temperaturna oksidacija je energetski vrlo zahtjevan proces koji zbog rada pri visokim temperaturama može dovesti do nastanka neželjenih produkata spaljivanja (tzv. termički dušikovi oksidi). Biofiltracija se provodi pri vrlo blagim uvjetima, ali podložna je određenim ograničenjima i ponekad ne dovodi do željenog cilja, tj. do očekivanog stupnja razgradnje neželjenog spoja [1].

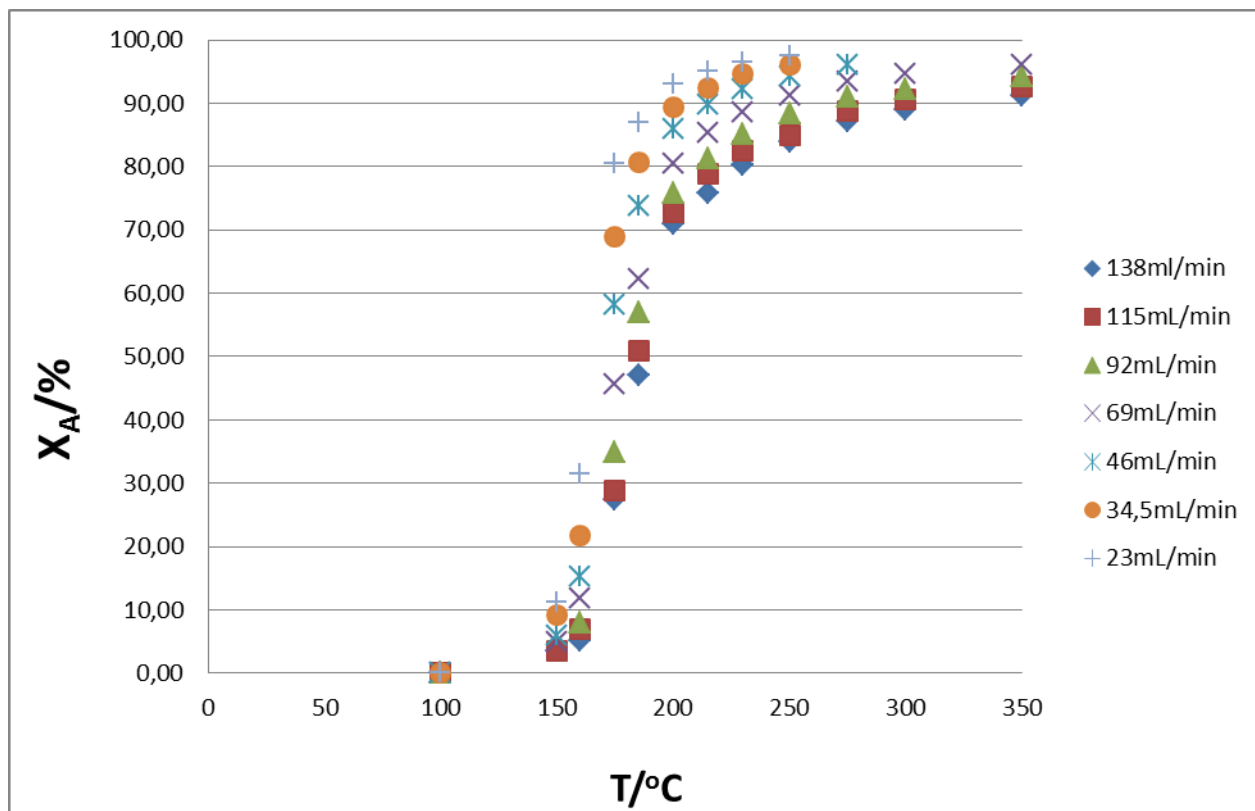
Katalitička oksidacija pokazala se vrlo učinkovitom metodom za smanjenje emisija VOC-a u atmosferu. Primjena ove metode omogućuje rad pri znatno nižim temperaturama u odnosu na visoko-temperaturnu oksidaciju stoga je energetski manje zahtjevana, a mogućnost nastajanja neželjenih tzv. termičkih dušikovih oksida svedena je na minimum. Uobičajeno se provodi pri temperaturama od 300°C do 500°C. Visoke cijene katalizatora i mogućnost njihove deaktivacije tijekom vremena predstavljaju nedostatke ove metode [16]. Do deaktivacije katalizatora može doći uslijed trovanja određenim nečistoćama u ulaznoj struji plina, onečišćenja uzrokovano taloženjem produkta na površini katalizatora, fazne transformacije katalizatora ili gubitka katalizatora hlapljenjem [21]. Zbog toga ukupna učinkovitost katalitičkog sustava, troškovi instaliranja i troškovi održavanja u velikoj mjeri zavise o primijenjenom katalizatoru.

Za uspješnu provedbu katalitičke oksidacije potrebno je odabrati ili razviti pogodan katalizator. Plemeniti metali, poput Pd i Pt, iskazali su se visokom katalitičkom aktivnošću pri relativno niskim temperaturama i jako dobrom stabilnošću. Njihove negativne značajke, kao što su visoka cijena i osjetljivost na trovanje klorom, potiču na daljnja istraživanja i razvoj novih vrsta katalizatora. Kao alternativa plemenitim metalima koriste se prijelazni metali i njihovi oksidi, koji dolaze zasebno ili u različitim kombinacijama. Neke kombinacije oksida prijelaznih metala, primjerice Cu-Mn, Mn-Ni i Cu-Cr oksidi, pokazale su znatno veću aktivnost nego pojedinačni oksidi, a mogu se mjeriti i sa aktivnošću plemenitih metala. Ova pojava je posljedica singerističkog utjecaja dviju aktivnih faza. Singerističko djelovanje pokazuju i kombinacije plemenitih metala i oksida prijelaznih metala. Prema tome,

kombinacija različitih vrsta katalizatora omogućuje povezivanje i objedinjavanje dobrih i poželjnih značajki različitih vrsta katalitičkih materijala. Primjeri takvog pristupa uključuju su dopiranje Pt s oksidima Co ili Cr, čime se smanjuje ili sprječava trovanje katalizatora sumporom, omogućava porast aktivnosti Pd za oksidaciju CH₄ (npr. dodavanjem Ni-oksida) itd [4]. Aktivne komponente se u realnim sustavima uglavnom nanose na odgovarajuće nosače čija je primarna uloga povećavanje površine aktivne faze i omogućavanje zadovoljavajućeg kontakta između reagirajućih faza i/ili procesnih struja [21].

Priprava, karakterizacija i katalitičke značajke MnO_x katalizatora

Cilj eksperimentalnog dijela ovog rada bio je pripremiti i testirati praškasti MnO_x katalizator na temelju pretpostavke da će takav katalizator biti ekonomski i ekološki prihvatljiv. Takve pretpostavke potkrijepljene su saznanjima iz literature, prema kojima manganovi oksidi spadaju među katalitički najučinkovitije okside prijelaznih metala. Manganovi oksidi mogu dolaziti u različitim oksidacijskim stanjima, primjerice β-MnO₂, γ-MnO₂, Mn₅O₈, α-Mn₂O₃, γ-Mn₂O₃, α-Mn₃O₄, čemu se ujedno i pripisuje njihova velika aktivnost [22]. Praškasti MnO_x katalizator, pripremljen prethodno opisanom metodom precipitacije, a testiran je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem reaktora prilikom provedbe katalitičke oksidacije toluena. Tijekom provedbe reakcije praćena je ukupna konverzija toluena pri različitim radnim temperaturama i prostornim vremenima uz konstantnu početnu koncentraciju toluena u ulaznoj reakcijskoj smjesi. Na temelju rezultata provedenih istraživanja uočeno je da s porastom temperature raste konverzija toluena bez obzira na volumni protok reakcijske smjese kroz reaktor odnosno odgovarajuće prostorno vrijeme. Pri manjim protocima plinske smjese kroz reaktor postignuto je duže vrijeme zadržavanja odnosno prostorno vrijeme, pa su i postignute nešto veće konverzije. Maksimalna konverzija postignuta je pri najmanjem protoku reakcijske smjese (23 mLmin⁻¹) te pri temperaturi od 250°C, a iznosila je 97,46%. Na većim protocima, odnosno pri uvjetima s kraćim vremenima zadržavanja, maksimalna konverzija postignuta je pri višim temperaturama i bila je neznatno manja. Na slici 5.1. dan je grafički prikaz ovisnosti konverzije (X_A/%) o temperaturi (T/°C) pri različitim protocima reakcijske smjese.

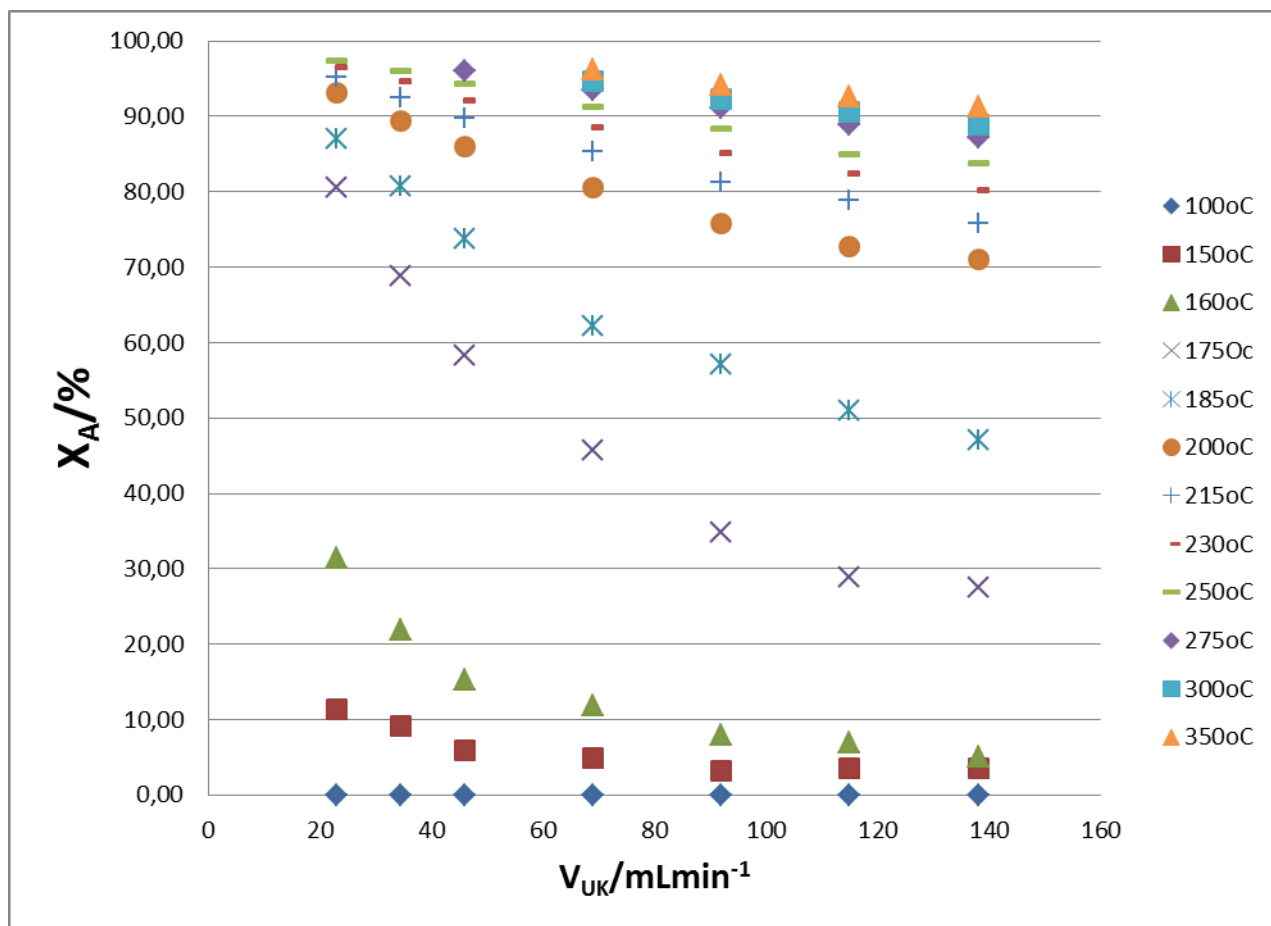


Slika 5.1. Utjecaj temperature na konverziju toluena na MnO_x kao katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.1.)

Vidljivo je da konverzija naglo raste s porastom temperature, a posebice pri temperaturi koja otprilike iznosi 175°C . Porast konverzije nastavlja se do temperature od približno 200°C nakon čega je uočen tek neznatan porast konverzije. Kao što se može vidjeti na slici 5.1. dobiven je karakterističan oblik S-oblik krivulje koja se ponekad naziva krivulja samozagrijavanja ili samozapaljenja (engl. light off curve). Takve krivulje karakteristične su za egzotermne reakcije pri kojima dolazi do brzog oslobađanja topline. Također se može uočiti da procesno vrijeme odnosno vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru ne utječe značajno na sam oblik krivulje kao ni na točku infleksije, koja se postiže pri temperaturi od ca. 175°C . Slični rezultati navedeni su i u literaturi za različite katalitičke sustave koji se odnose na katalitičku oksidaciju CO i različitih ugljikovodika, kao što su 2-propanol, toluen, metil etil keton (MEK), aceton i dr. [28,29].

Na slici 5.2. prikazan je utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena u cijevnom reaktoru s praškastim MnO_x katalizatorom uz konstantnu

početnu koncentraciju toluena. Ponovno se uočavaju očekivani trendovi porasta konverzije s porastom temperature pri konstantnom prostornom vremenu, što dolazi do izražaja pri svim prostornim vremenima. S porastom protoka, koji je u izravnoj vezi s vremenom zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, smanjuje se konverzija toluena.

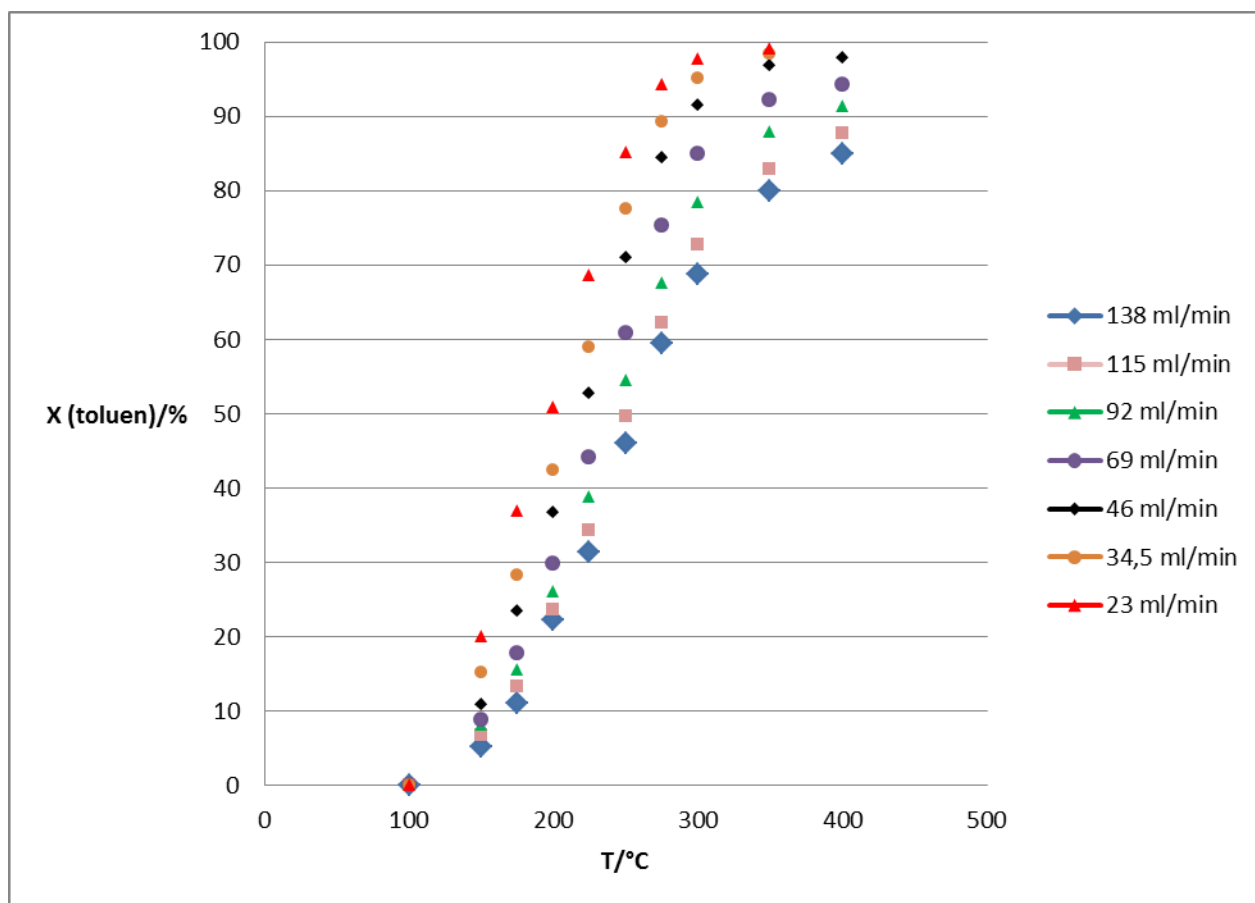


Slika 5.2. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na MnO_x kao katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.1.)

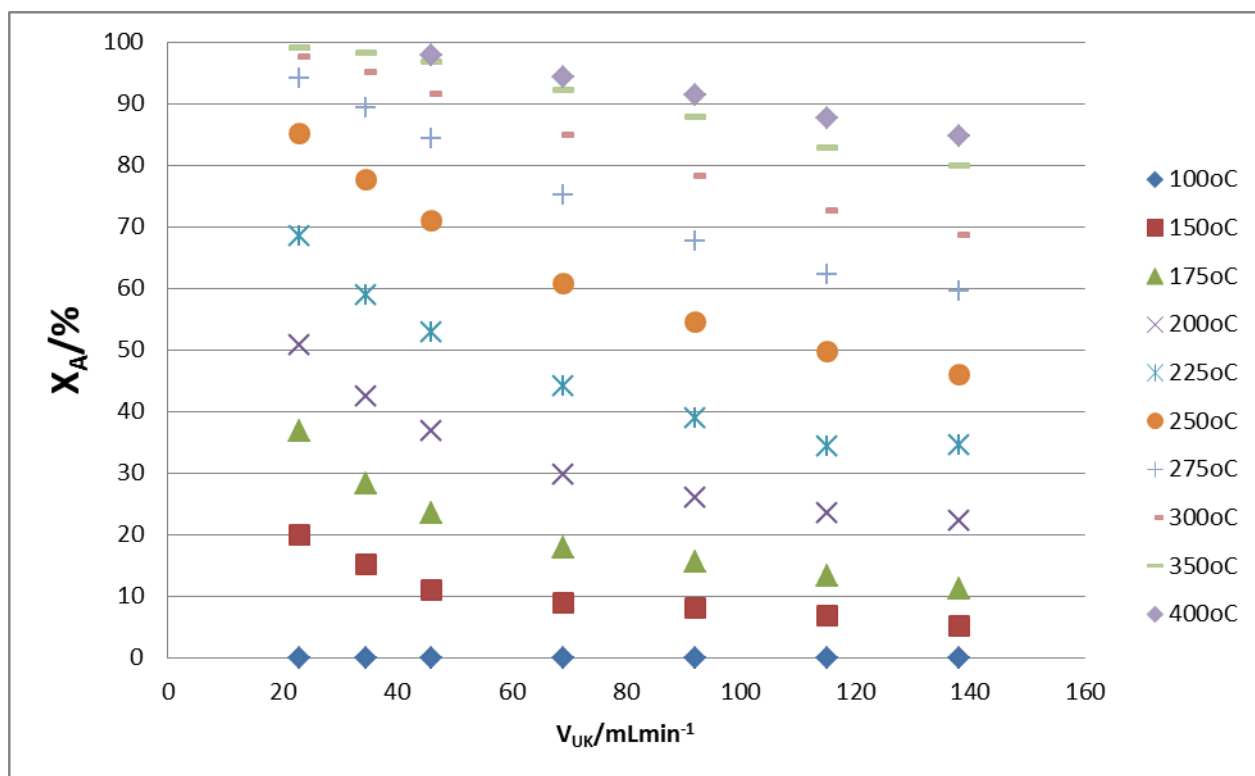
Priprava, karakterizacija i katalitičke značajke nanostrukturiranog CeO_2 katalizatora

Cerijev (IV) oksid često se primjenjuje u industriji kao katalizator, a visoka katalitička aktivnost pripisuje se njegovim posebnim strukturnim značajkama. Iako je napredak tehnika karakterizacije materijala znatno pospješio razumijevanje aktivnosti cerijevog oksida, još uvijek nisu u potpunosti razjašnjene atomske i ostale značajke koje doprinose njegovoj katalitičkoj aktivnosti. Morfologija, veličina i oblik čestica odgovarajućeg materijala posebno

utječu na njegovu aktivnost kao potencijalnog katalizatora. Istraživanja su pokazala da nanostrukturirani cerij (IV) oksid posjeduje bolja katalitička svojstva od CeO_2 čije su čestice višeg reda veličina [25]. U drugom dijelu ovog rada testiran je praškasti CeO_2 kao katalizator u istom eksperimentalnom sustavu te pri istim radnim uvjetima. Također je izučavana katalitička oksidacija toluena, a reakcija je praćena određivanjem ukupne konverzije toluena. Rezultati dobiveni primjenom CeO_2 kao katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena grafički su prikazani na slikama 5.3. i 5.4.



Slika 5.3. Utjecaj temperature na konverziju toluena na CeO_2 kao katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.2.)



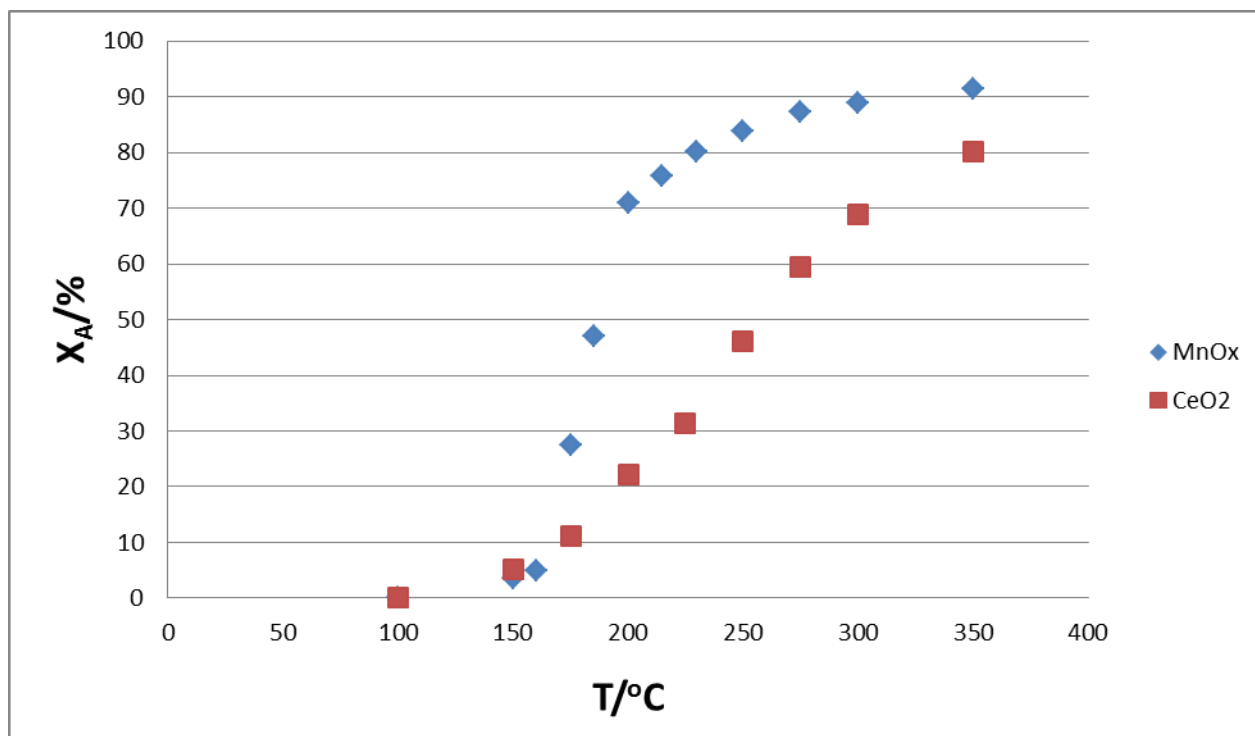
Slika 5.4. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na CeO_2 kao katalizatoru (korišteni podaci iz tablice 4.2.)

Uočen je sličan trend zavisnosti ukupne konverzije toluena o temperaturi i prostornim vremenima kao i uz primjenu MnO_x kao katalizatora. Može se uočiti da konverzija toluena raste s porastom radne temperature. Najintenzivniji porast konverzije zabilježen je pri temperaturama između 200°C i 300°C , a nakon toga slijedi nešto blaži porast konverzije do temperature 400°C . Maksimalna konverzija je, očekivano, postignuta na maksimalnoj temperaturi (između 350 i 400°C) i minimalnom protoku (23 mLmin^{-1}), odnosno pri maksimalnom prostornom vremenu, a iznosila je 99,03%.

Usporedba katalitičke aktivnosti MnO_x i CeO_2 katalizatora

Na slici 5.5. prikazana je ovisnost konverzije toluena o temperaturi pri čemu je dana usporedba između katalitičke aktivnosti praškastih MnO_x i CeO_2 katalizatora pri protoku od 138 mLmin^{-1} i temperaturi 350°C . Vidljivo je da pri danim radnim uvjetima MnO_x katalizator postiže maksimalnu konverziju toluena od 91,31%, a primjenom CeO_2 katalizatora postiže se konverzija od 80,03%. Upotrebom MnO_x katalizatora moguće je postići veću

konverziju toluena pri manjoj radnoj temperaturi i višim protocima reakcijske smjese (manjem prostornom vremenu). Dobiveni rezultati mogu se kvantitativno potvrditi određivanjem temperature pri kojoj se ostvaruje 50%-tna konverzija, $X_{A,50}$. Nađeno je da se uz primjenu MnO_x $X_{A,50}$ postiže pri temperaturama od ca. 170-190°C, dok se uz CeO_2 kao katalizator to postiže pri 200-260°C, zavisno o prostornom vremenu. Prema tome, prosječna razlika u temperaturama potrebnim za postizanje 50%-tne konverzije u zadanom radnom području temperatura iznosi oko 50°C. Ova razlika može značajno utjecati na ekonomičnost komercijalnih sustava, imajući u vidu da se katalitička oksidacija (spaljivanje) VOC-a provodi kao rekuperativni ili regenerativni proces, što podrazumijeva predgrijavanje zraka za izgaranje i eventualno predgrijavanje dodatnog goriva u cilju postizanja radne temperature.



Slika 5.5. Usporedba rezultata dobivenih cijevnim reaktorima s nepokretnim slojem MnO_x i CeO_2 katalizatora pri konstantnoj početnoj koncentraciji toluena ($w=210,43$ ppm) i ukupnog protoka ($v_{uk}=138$ mL/min) te različitim temperaturama (korišteni podaci iz tablica 4.1. i 4.2.)

6. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati teorijskog i eksperimentalnog izučavanja katalitičke oksidacije toluena u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora primjenom dva različita metalna oksida kao potencijalnih katalizatora: MnO_x i CeO_2 . Detaljno je ispitan utjecaj radne temperature i prostornog vremena na konverziju toluena uz konstnatu masu katalizatora, početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) te uz konstantan volumni omjer reakcijske smjese (242 ppm toluena u dušiku) i oksidansa (20:3). Cilj rada bio je testirati dva potencijalna katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena koji bi mogli poslužiti kao zamjena za uobičajene katalizatore na bazi plemenitih metala i usporediti njihove katalitičke značajke pri zadanim radnim uvjetima.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Metodom precipitacije pripremljen je stabilan praškasti MnO_x . Prilikom provedbe katalitičke oksidacije toluena katalizator je pokazao prihvatljivu aktivnost i stabilnost.
- S porastom radne temperature raste konverzija toluena. Smanjivanjem volumnog protoka reakcijske smjese povećava se prostorno vrijeme u reaktoru što rezultira porastom konverzije toluena.
- Praškasti CeO_2 katalizator je također pokazao prihvatljivu aktivnost pri oksidaciji toluena, međutim temperatura pri kojoj se ostvaruje 50%-tna konverzija toluena pomaknuta je za 50°C u područje viših temperatura, što bi se u realnim sustavima moglo negativno odraziti na ukupnu ekonomičnost procesa.

7. LITERATURA

1. Khan, Faisal I., Ghoshal, A. Removal of volatile organic compounds from polluted air, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 13 (2000) 527 – 545.
2. <http://www.eurofins.com/voc.aspx> (pristup 5.5.2016.)
3. http://rec.org.tr/dyn_files/32/3087-Tamas-Kallay-1.pdf (pristup 5.5.2016.)
4. Rusu, A.O., Dumitriu, E., Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, Environmental Engineering and Managment Journal, 2(3) (2003) 273 – 302.
5. <http://www.azo.hr/GodisnjiIzvjestajO> (pristup 6.5.2016.)
6. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (pristup 6.5.2016.)
7. Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D.; Fall, R., Geron C., Graedell, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., Pierce, T., Scholes B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., A Global Model of Natural Organic Compound Emissions, Journal of Geophysical Research, 100 (1995) 8873-8892.
8. Ihm Ki, S., Design of environmental Catalysts for VOC Removal,u: Environmental Engineering Research, Vol 5, Korean Society of Environmental Engineers (2000) 213 -222.
9. <http://study.com/academy/lesson/photochemical-smog-definition-formation-effects.html> (pristup 7.5.2016.)
10. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> (pristup 9.5.2016.)
11. <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/indoorair/voc/> (pristup 9.5.2016.)
12. <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/arenes/background.html> (pristup 7.5.2016.)
13. <https://www3.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html> (pristup 7.5.2016.)
14. Cheng Teng, W., Removal of volatile organic compounds (VOCs) from air using zeolite based adsorption-catalytic combustion system, Znanstveno sveučilište Malezija, Doktorski rad, (2007)
15. <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/međunarodni/328994.html> (pristup 14.5.2016.)

16. Moretti, E., Reduce VOC and HAP emissions, CEP magazine, 6 (2002) 30-40.
17. <http://www.bete.co.uk/spray-nozzle-applications/gas-scrubbing/packed-bed-scrubbers> (pristup 15.5.2016.)
18. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=adsorpcija> (pristup 22.5.2016.)
19. <http://documents.tips/documents/uklanjanje-plinovitih-oneciscujucih-tvari-membranska-separacija.html> (pristup 5.7.2016.)
20. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. and Turek, T., Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2009).
21. S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb (2005).
22. B.P.B. Maria Roxana Morales, L. E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 74 (2007) 1-10.
23. A. G. Macedo, S. E. M. Fernandes, A. A. Valente, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, and J. Rocha, Catalytic performance of ceria nanorods in liquid-phase oxidations of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide, Molecules, 15 (2010) 747-765.
24. V. B. Mane, L. H. Mahind, K. D. Jadhav, S. A. Waghmode, S. P. Dagade, Structural Characterization of Nanosized Fe₂O₃-CeO₂ catalysts by XRD, EDX and TEM Techniques, Applied Science Innovations Pvt. Ltd., Carbon—Sci. Technol, 5(2) (2013) 260-264.
25. D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, Cu-doped CeO₂ spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity, Catalysis Communications, 26 (2012) 164-168.
26. K. Singh, J. Nowotny, V. Thangadurai, Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, Chemical Society Reviews, 42 (2013) 1961-1972.
27. Heneghan, C.S., Hutchings, G.J., Taylor, S.H., The destruction of volatile organic compounds by heterogeneous catalytic oxidation, u: Catalysis, Vol 17, The Royal Society of Chemistry (2004) 105-151.
28. Burgos, N., Paulis, M., Antxustegi, M.M., Montes, M., Appl. Catal. B: Environ., 38 (2002) 251-258.

29. Morales, M.R., Barberro, B.P., Cadús, L.E., Appl. Catal. B: Environ., 67 (2006) 229-236.

8. SIMBOLI I SKRAĆENICE

Popis simbola

X_A – konverzija, %

T – temperatura, °C

φ – koncentracija, ppm

v_0 – protok reaktanta, mLmin⁻¹

v_{uk} – protok reakcijske smjese, mLmin⁻¹

Popis skraćenica

AHOS – antropogeni hlapljivi organski spojevi

BHOS – biogeni hlapljivi organski spojevi

DDT – diklor-difenil-trikloretn

FCC – plošno-centrirana kubična ćelija (engl. face-centered cubic cell)

GC – plinski kromatograf (engl. gas chromatograph)

HOS – hlapljivi organski spojevi

R – ugljikovodik

RFR – reaktor s obrnutim tokom strujanja (engl. Reverse flow reactor)

TWC – katalitički konverter (engl. Three way catalyst)

VOC – hlapljivi organski spojevi (engl. Volatile organic compounds)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. World Health Organization)

Životopis

Osobni podaci:

Ime i prezime: Lucija Ivanjko

Datum i mjesto rođenja: 07.01.1995, Zagreb, RH

Adresa: Karasmani 9, 10000 Zagreb

E-mail: livanjko@fkit.hr

Mobitel : 095 556 8208

Obrazovanje:

2009. - završila OŠ „Gornje Vrapče“, Zagreb

2013. - maturirala u Gornjogradskoj gimnaziji u Zagrebu

2013. – upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu, preddiplomski studij